Über

Salzbildung, Umlagerung und Aufspaltung des 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

K. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Mai 1908

von

Oskar Dienstbach

aus Usingen.

ACAD. LUDOVIC. MAX. MONAC.

München 1908.

C. H. Beck'sche Buchdruckerei in Nördlingen.

Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0047

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Theoretischer Teil.

I. Salzbildung und Umlagerung des Phenyloximidotriazolons . . 1

II. Aufspaltung des Phenyloximidotriazolons 23

Experimenteller Teil.

I. Teil.

Phenyloximidotriazolon 45

Saures Kaliumsalz 46

Neutrales Kaliumsalz 47

Natriumsalz 48

Phenylcyanatverbindung 51

Phenyl-benzoyloximido-triazolon 53

Phenyl-acetyloximido-triazolon 55

Phenyl- m. nitrobenzoyloximido-triazolon 56

Phenyltetrazolcarbonsäure 56

Phenylmethyl-benzoyloximidopyrazolon 59

Phenylmethyl m. nitrobenzoyloximido-pyrazolon 61

II. Teil.

1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-2, 3-endoxy-tetrahydroglyoxalin-2-carbonsäureanilid 61

Alkalische Spaltung 62

Oxanilhydroxamsäureanilid 62

Oxalomonohydroxamsäure 63

1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-dihydroglyoxalin-2-carbonsäureanilid . 65

Alkalische Spaltung 66

Oxanilhydroxamsäureamid 67

Synthese des 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-dihydroglyoxalin-2-carbonsäureanilids 69

Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid 71

Furazandicarbonsäureanilid 73

Seite

Cyanoximidoacetanilid 73

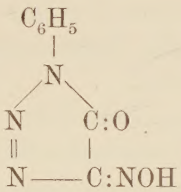
Synthese 74

Umlagerung des 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-2, 3-endoxy-tetrahydroglyoxalin-2-carbonsäureanilids in Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid 75

Spaltung des 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-2, 3-endoxy-tetrahydroglyoxalin-2-carbonsäure-anilids durch ätherische Salzsäure . . 76

Theoretischer Teil.

Vor einiger Zeit haben Dimroth und Taub[1]) das 1-Phenyl-4-oximido-5-triazolon



dargestellt und einige interessante Spaltungsreaktionen dieses Körpers beschrieben, die zu Derivaten der Oxanilhydroxamsäure und zu sekundär entstandenen bimolekularen Kondensationsprodukten derselben führten.

Vorliegende Arbeit hatte den Zweck, das Phenyloximidotriazolon, eine äußerst reaktionsfähige Substanz, eingehender zu untersuchen und vor allem die noch unsichere Konstitution der erwähnten komplizierteren Spaltungsprodukte aufzuklären.

I. Teil.

Salzbildung und Umlagerung des Phenyl-oximidotriazolons.

Das gelb gefärbte Phenyloximidotriazolon löst sich mit blauroter Farbe in Alkalien auf. Die so entstehenden Salz-

[1]) Ber. 39, 3912 (1906).

lösungen sind indessen äußerst zersetzlich; auch in der Kälte schlägt die Farbe unter Auftreten von Isonitrilgeruch nach wenigen Minuten in grau um. Dimroth und Taub beschreiben ein violettes, zur Zersetzung neigendes Ammonsalz, das sie durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die ätherische Lösung des Oximidotriazolons darstellten.

Inzwischen ist auch die Darstellung anderer Salze gelungen. Man arbeitet am besten so, daß man zur alkoholischen Lösung des Oximidokörpers das in Alkohol oder Wasser gelöste Acetat des entsprechenden Metalls in geringem Überschuß zufügt.

Die Salze des Phenyloximidotriazolons existieren in drei verschieden gefärbten Reihen, einer roten, grünen und gelben. Doch konnten nur in zwei Fällen von ein und demselben Metall verschiedenfarbige Salze erhalten werden. Folgende Salze wurden dargestellt:

I. Rote Reihe: Salze des Natriums, Ammoniums, Baryums, Calciums, Mercurosalz, labile Form des Silbersalzes.

II. Grüne Reihe: Kaliumsalz, Kupfersalz, stabile Form des Silbersalzes.

III. Gelbe Reihe: Nur ein Vertreter in Gestalt eines sauren Kaliumsalzes wurde aufgefunden.

Genauer untersucht wurden die Salze des Kaliums und Natriums. Das neutrale Kaliumsalz ist blaugrün und krystallisiert in flachen Nädelchen. Das Natriumsalz bildet rote, krystallwasserhaltige Prismen, die an der Luft rasch verwittern, aber auch in völlig wasserfreiem Zustand ihre rote Farbe beibehalten. Der Grund dieser Farbeverschiedenheit ist also nicht in einem verschiedenen Krystallwassergehalt zu suchen.

Eine zweite Verschiedenheit liegt in dem Verhalten der beiden neutralen Salze gegen Alkohol. Das rote Natriumsalz löst sich ziemlich leicht zu einer im auffallenden Licht tiefblau, im durchscheinenden rotviolett gefärbten Lösung. Dagegen ist das Kaliumsalz in Alkohol fast unlöslich und färbt diesen schwach gelblich.

Es ist nicht gelungen, eines dieser beiden Salze in der roten und grünen Modifikation zu erhalten. Unter allen gewählten Bedingungen resultierte beim Kaliumsalz stets dieselbe grüne, beim Natriumsalz die rote Form. Energischere Methoden, wie Arbeiten in der Wärme, verboten sich durch die Unbeständigkeit der Lösungen des Oximidokörpers sowie der Salze. Digeriert man das feste Kaliumsalz mit nicht zu verdünnten Lösungen eines beliebigen Natriumsalzes, so geht es rasch in das rote Natriumsalz über, und umgekehrt. Infolgedessen kann ein mit kleinen Mengen beider Salze bestrichener Tonscherben bei einer Tüpfelprobe als Indikator dienen, ob in einer wässerigen Salzlösung Kalium- oder Natriumion im Überschuß ist. Ein Überschuß an Kalium bewirkt Farbenumschlag des roten, ein Überschuß an Natrium Farbenumschlag des grünen Salzes.

Mit Wasser geben beide Salze blaurote Lösungen, deren Farbe sich auch vor dem Spektroskop identisch erwies.

Die Salze der alkalischen Erden gehören der roten Reihe an. Dagegen wurden bei Schwermetallsalzen wieder rote und grüne Modifikationen beobachtet. Das Silbersalz ist lebhaft zeisiggrün; es existiert auch in einer bräunlich roten Form, die durch Vermischen warmer Silbernitratlösung mit der ebenfalls warmen alkoholischen Lösung des Oximidokörpers erhalten wird. Sie ist aber nur in der Wärme beständig und geht beim Erkalten rasch in die stabile grüne Form über.

Das Mercurosalz ist lebhaft rot gefärbt; eine grüne Modifikation wurde nicht aufgefunden.

Die dritte gelbe Reihe von Salzen ist angedeutet in der Existenz eines sauren Kaliumsalzes von der Formel

$$C_8H_6O_2N_4 + C_8H_5O_2N_4K + 3H_2O,$$

das die rein gelbe Farbe des freien Oximidokörpers zeigt. Es entsteht am besten durch direkte Nitrosierung der Phenyloxytriazolcarbonsäure, die als Dikaliumsalz mit der berechneten Menge Kaliumnitrit und dann unter Kühlung mit einem kleinen Überschuß von Essigsäure versetzt wird. Unter Ab-

spaltung der Carboxylgruppe tritt die Oximidogruppe ein, und das schwerlösliche, in der Kälte gegen Essigsäure ganz beständige saure Kaliumsalz fällt aus. Wendet man statt der Essigsäure Salzsäure an, so entsteht das freie Phenyloximidotriazolon. Es ist dies die von Dimroth und Taub für diesen Körper angegebene Darstellungsmethode. Doch läßt sich auch hier das saure Kaliumsalz als Zwischenprodukt isolieren.

Die Darstellung eines sauren Natriumsalzes nach demselben Verfahren ist nicht gelungen. Das primäre neutrale Salz ist hier gegen Essigsäure beständig und fällt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, aus, ohne daß eine Spur eines gelben Salzes gebildet wird.

Das saure Kaliumsalz ist eine sehr lockere additionelle Verbindung von neutralem Salz und Phenyloximidotriazolon, die durch alle organischen Lösungsmittel, in denen dieses löslich ist, unter Weglösung des Oximidokörpers gespalten wird. Es hinterbleibt das grüne neutrale Salz. Die Entwässerung des sauren Salzes ist nicht gelungen. Im Vakuumexsiccator erfolgte allmähliche Zersetzung, ohne daß Konstanz eintrat.

Eine Erklärung der Farbverschiedenheit der Salze kann zurzeit nicht gegeben werden. Alle drei Reihen regenerieren mit Mineralsäuren das Phenyloximidotriazolon; eine durchgreifende Konstitutionsänderung der Grundsubstanz kann also nicht die Ursache der verschiedenen Farbe der Salze sein.

Die gelbe Farbe des sauren Kaliumsalzes führte zur Vermutung, daß vielleicht auch dem freien Oximidokörper die doppelte Molekulargröße zukommt. Leider erleidet die Substanz bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in den meisten verwendbaren Lösungsmitteln Zersetzung; es resultieren Werte, die noch unter dem für die monomolekulare Verbindung berechneten liegen. Nur in Äthylenbromid wurde ein Wert erhalten, der dem verdoppelten Molekulargewicht näher kommt: 310 statt 380 für $(C_8H_6O_2N_4)_2$.

Eine ähnliche Farbeverschiedenheit wurde von v. Baeyer in Gemeinschaft mit ter Meer[1]) und F. Fuchs[2]) an den Salzen des Nitrosophenols und Nitrosonaphtols beobachtet. Nitrosophenolnatrium ist rot gefärbt, das Kaliumsalz dagegen grün oder rot, je nach den Krystallisationsbedingungen. In der Naphtolreihe ist das Natriumsalz rot, das Kaliumsalz grün, wird aber beim Trocknen ebenfalls rot. In beiden Fällen ist die Farbeverschiedenheit nach der Ansicht der Entdecker einem verschiedenen Krystallwassergehalt zuzuschreiben.

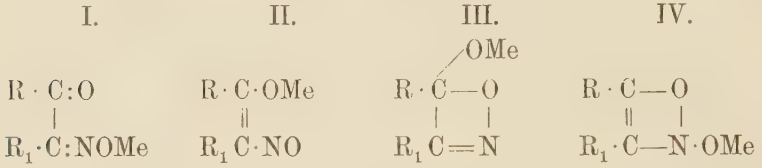
Akutes Interesse erlangten diese Erscheinungen durch die interessanten Arbeiten von Hantzsch, der verschiedene Fälle solcher „Chromoisomerie" bei Salzen von Nitroso- und Nitrokörpern beschrieben hat. Hantzsch glaubt durch physikalische Messungen bewiesen zu haben, daß allgemein zwischen der Grundsubstanz und ihren abweichend gefärbten Salzen die Beziehung von Pseudosäure zu Salzen einer wirklichen Säure besteht. Farmer und Hantzsch[3]) haben diese Erscheinung an den Salzen von Isonitrosoketonen und Chinonoximen studiert und auch die oben erwähnten Salze des Nitrosophenols herangezogen. Hier beruht, wie sie nachgewiesen haben, die voneinander verschiedene Färbung des Kalium- und Natriumsalzes auf verschiedenem Krystallwassergehalt. In trocknem Zustand sind beide gleichgefärbt.

Weitgehende Analogie mit den Salzen des Phenyloximidotriazolons zeigen die ebenfalls von Hantzsch beschriebenen farbigen Salze von Nitroketonen[4]) und Dinitrokörpern.[5]) Nitroketone bilden neben farblosen Salzen auch isomere, gelb und rot gefärbte, die auch in wasserfreiem Zustand ihre Farbe beibehalten. Von Dinitrokörpern sind gelbe, rote, grüne, violette und farblose Salze erhalten worden, die in vielen Fällen leicht ineinander übergeführt werden können und iden-

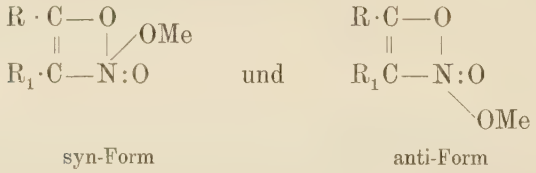
[1]) Ber. 8, 622 (1875).
[2]) Ber. 8, 625 (1875).
[3]) Ber. 32, 3101 (1899).
[4]) Ber. 40, 1523 (1907).
[5]) Ber. 40, 1533 (1907).

tische wässrige Lösungen bilden. Auch hier sind die Salze mancher Metalle nicht in sämtlichen Reihen darstellbar. So fehlt in der violetten wasserfreien Reihe das Natriumsalz, in der roten Reihe das Kaliumsalz.

Nach der Anschauung von Hantzsch ist der Grund dieser von ihm als Chromoisomerie bezeichneten Farbeverschiedenheit der Salze in einer Isomerie der Grundsubstanz zu suchen. Er stellt demgemäß für die Salze von Isonitrosoketonen folgende Formeln zur Diskussion:



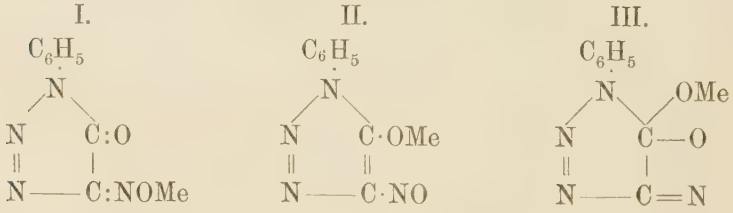
und befürwortet für die gelben Salze die Formel III, während er die gelben und roten Salze der Nitroketone als Stereoisomere auffaßt von der Konstitution:



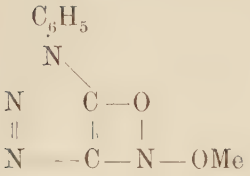
syn-Form anti-Form

ohne diese Formulierung jedoch als bewiesen anzusehen.

Überträgt man die Anschauungen von Hantzsch auf unseren Fall, so gelingt es auch hier leicht, durch Bindungsverschiebung entsprechende Formeln isomerer Salze auf dem Papier zu konstruieren, z. B.:



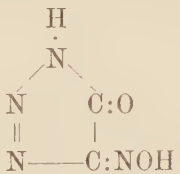
IV.



Die Formeln I und IV würden außerdem noch Stereoisomere im Sinne der cis-trans-Isomerie zulassen.

Irgendwelche Anhaltspunkte, wie etwa die verschiedenen Formeln auf die verschiedenen Farben zu verteilen sind, haben sich nicht ergeben. Vielleicht kann man die in dem sauren Kaliumsalz enthaltene gelbe Form wegen der Farbgleichheit als „Leukosalz" dem nicht isomerisierten Phenyloximidotriazolon zuteilen. Leitfähigkeitsbestimmungen waren infolge der Zersetzlichkeit der Salzlösungen nicht ausführbar, und es konnte daher auch nicht festgestellt werden, ob sich das Phenyloximidotriazolon bei der Salzbildung als Pseudosäure verhält.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Salze des ganz analog gebauten, phenylfreien 4-Oximido-5-triazolons



von Dimroth und Aickelin[1]) nur in einer einzigen roten Reihe existieren.

Ein anderer Weg, die Isomerie der Salze aufzuklären, bot sich in der Darstellung von Alkyl- oder Acylderivaten des Phenyloximidotriazolons. Es bestand die Möglichkeit, daß sich die Farbeverschiedenheit wiederholen und etwa mit verschiedener chemischer Reaktionsfähigkeit Hand in Hand gehen würde.

[1]) Vgl. die Dissertation des Herrn Aickelin, München 1908, S. 12.

Versuche, aus beiden Alkalisalzen durch Methylierung mit Dimethylsulfat einen Methyläther darzustellen, führten zu einem dunkelgrünen Produkt, das sich aber rasch unter Auftreten von starkem Isonitrilgeruch zersetzte. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Wert, der weit hinter dem für einen Methyläther berechneten zurückblieb. Methylierungsversuche mit Jodmethyl und dem Silber- oder Natriumsalz führten zu keinem Resultat.

Es gelang dagegen leicht, durch Schütteln des Silbersalzes mit Säurechloriden in Ätherlösung zu Acylderivaten zu kommen, und tatsächlich existieren diese wenigstens zum Teil in zwei verschieden gefärbten Modifikationen. Dargestellt wurden die Benzoyl-, Acetyl- und m. Nitrobenzoylderivate, wovon die beiden ersten in beiden Formen erhalten werden konnten. Näher untersucht wurden die beiden Modifikationen des Phenylbenzoyloximido-triazolons.

Dieser Körper bildet entweder hellgelbe, zu Warzen vereinigte Nädelchen oder lange rote Nadeln, je nach der Temperatur, bei welcher man ihn aus seiner Lösung in Alkohol oder Ligroin auskrystallisieren läßt, und zwar erhält man in der Wärme die rote, bei niederer Temperatur die gelbe Form. Der Übergangspunkt, auf dessen exakte Bestimmung verzichtet wurde, dürfte bei etwa 60° liegen, da sich oberhalb dieser Temperatur die gelbe Modifikation allmählich in die rote umlagert. Umgekehrt läßt sich die rote Form in die gelbe überführen, wenn man sie mit etwas Alkohol benetzt, mit einer Spur der gelben Form impft und einige Tage bei Zimmertemperatur stehen läßt.

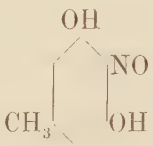
Die Lösungen beider Modifikationen in beliebigen Lösungsmitteln sind bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur völlig identisch und zeigen die gleiche gelbe Farbe, die bei höherer Konzentration mehr orangegelb ist. Doch löst sich die rote Form in eiskaltem Chloroform im ersten Moment mit blutroter Farbe auf, die innerhalb einer halben Sekunde in die gewöhnliche orangegelbe umschlägt, wie sie die Lösung der gelben Form momentan zeigt. Diese Erscheinung

wurde an Lösungen genau gleicher Konzentration exakt nachgewiesen.

Beide Körper schmelzen bei der gleichen Temperatur, die gelbe Form unter vorhergehender Rotfärbung, und verhalten sich bei chemischen Reaktionen völlig gleich.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen hat man die Wahl zwischen der Annahme einer Polymorphie oder einer chemischen Isomerie. Polymorphie ist dadurch definiert, daß ein Körper in festem Zustand in mehreren Formen von verschiedenen physikalischen Eigenschaften existiert, daß diese Verschiedenheit aber sofort verschwindet, sobald der Körper sich in Lösung befindet. Da in unserem Fall beide Modifikationen, wenn auch nur für kurze Zeit, völlig verschiedene Lösungen liefern, so ist Polymorphie ausgeschlossen, und die beiden Formen des Benzoylderivates sind als chemische Isomere anzusprechen, die sich durch leichte gegenseitige Umwandlungsfähigkeit auszeichnen.

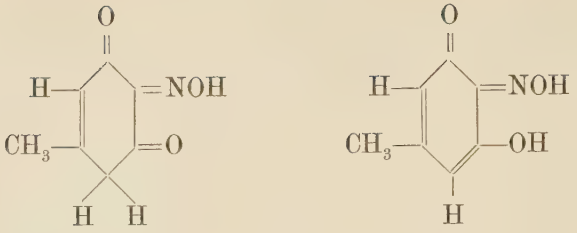
In der Literatur finden sich zwei sehr ähnliche Fälle beschrieben. Henrich[1]) fand, daß Mononitroso-orcin



in zwei verschiedenfarbigen Formen existiert, einer labilen roten und einer stabilen gelben. Beide werden aus dem nämlichen Kaliumsalz durch Ansäuern gewonnen. Arbeitet man bei Siedehitze mit konzentrierter Schwefelsäure, so resultiert die labile rote Form, während bei gewöhnlicher Temperatur und mit verdünnter Säure die gelbe entsteht. Beim Erhitzen lagert sich die rote Modifikation in die stabile gelbe um.

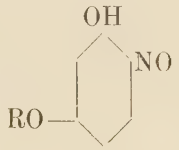
Henrich formuliert beide Körper als Desmotrope mit den Formeln:

[1]) Monatshefte f. Ch. 1897, 142; 1901, 238.



Es läge also eine Keto-Enol-Isomerie vor mit der Gruppe:

Der zweite Fall betrifft die ebenfalls von Henrich[1]) beschriebenen Monoäthyl- und Monomethyläther des α-Nitroso-resorcins



Beide Körper existieren in zwei Modifikationen, einer labilen grünen und einer stabilen gelben. Die grüne Form wird durch rasches Abkühlen der Benzollösung erhalten und lagert sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen momentan in die gelbe um. Henrich hält auch hier Polymorphie für ausgeschlossen und sieht in beiden Formen Isomere im Sinne: Nitrosophenol ⟶ Chinonoxim mit den Formeln:

grün, labil

gelb, stabil

[1]) J. pr. Ch. 70, 313, 332 (1904).

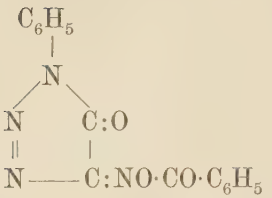
Daß wirklich verschiedene Körper mit verschiedenem Reaktionsvermögen vorliegen, glaubt er auf folgende Weise beweisen zu können. Die Lösungen beider Formen in dem nämlichen Lösungsmittel sind identisch. Doch ist die Farbe der Lösung in dissoziierenden Lösungsmitteln, wie Alkohol, gelbbraun, in nicht dissoziierenden, wie Benzol, gelbgrün. In der alkoholischen Lösung wird also die gelbe, in Benzollösung die grüne Modifikation vorherrschen. Henrich studierte nun die Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Lösungen in Alkohol und Benzol und fand, daß zwar in beiden Fällen das gleiche Additionsprodukt entsteht, daß seine Bildung aber in der Benzollösung bedeutend langsamer stattfindet als in der Alkohollösung, und schließt daraus, daß sich die grüne Form primär in die gelbe umlagert und dann erst reagiert. Die Umlagerung erfordert eine merkliche Zeit, die in der geringeren Geschwindigkeit der Bildung des Cyanatproduktes zum Ausdruck kommt.

Dieser Schluß erscheint ungerechtfertigt. Henrich übersieht den Einfluß des Lösungsmittels überhaupt auf jede Reaktionsgeschwindigkeit. Auch wenn beide Lösungen die gleiche Modifikation enthielten, wäre zu erwarten, daß die Reaktion in dem einen Lösungsmittel rascher verläuft als in dem andern.

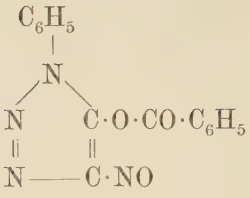
Vergleicht man das Verhalten der beiden isomeren Nitrosoresorcinäther mit dem unserer Benzoylkörper, so entspricht offenbar die von Henrich als labil bezeichnete grüne Form dem gelben Benzoylderivat, da beide in der Kälte beständig sind und beim Erwärmen in die bei höherer Temperatur beständigen Isomeren übergehen.

Fragt man nun nach der Natur der bei den Benzoylkörpern bestehenden Isomerie, so könnte man nach dem Vorgang von Henrich eine Keto-Enol-Isomerie annehmen.

I.

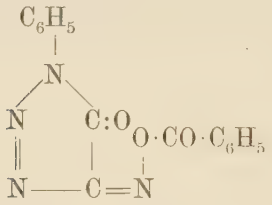


II.

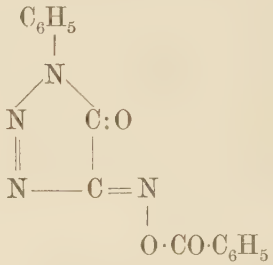


Formel II erscheint aber ausgeschlossen, da sie mit der unten beschriebenen Umlagerung in Tetrazolcarbonsäure unvereinbar ist, und sich beide Modifikationen hierbei gleich verhalten.

Wahrscheinlicher erscheint die Annahme einer Stereoisomerie:



syn-Form

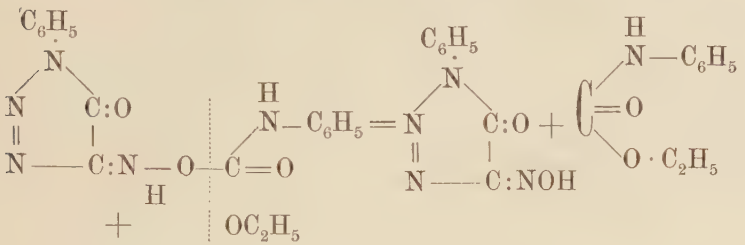


anti-Form

Außer bei dem Benzoylderivat wurde das Auftreten zweier verschieden gefärbter, als Isomere zu bezeichnender Modifikationen noch bei dem Acetylderivat beobachtet. Bei dem m. Nitrobenzoylprodukt wurde nur eine gelbe Form aufgefunden, ebenso bei der orangegelben Phenylisocyanatverbindung, die durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf das freie Phenyloximidotriazolon in Ätherlösung erhalten wurde.

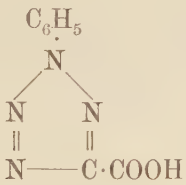
Während die verschieden gefärbten Modifikationen eines und desselben Acylkörpers chemisch keine Verschiedenheit zeigen, besteht ein fundamentaler Gegensatz in dem Verhalten der Benzoyl- und Nitrobenzoylverbindung einerseits und dem Acetyl- und Phenylcyanatprodukt andrerseits gegen Alkalien.

Die beiden letzteren werden schon durch alkoholisches Kaliumacetat momentan verseift unter Bildung des grünen Phenyloximidotriazolonkaliums. Bei der Cyanatverbindung wurde außerdem das daneben entstandene Phenylurethan isoliert:



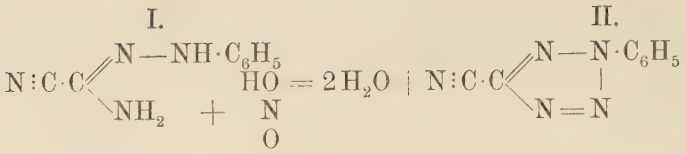
Natriumäthylatlösung wirkt ganz analog ein.

Die Benzoyl- und Nitrobenzoylverbindungen sind dagegen gegen Kaliumacetatlösung ganz beständig, erleiden aber sowohl mit Natriumäthylatlösung wie mit wäßriger Natronlauge eine eigentümliche Aufspaltung, die unter Abspaltung von Benzoesäure resp. Nitrobenzoesäure zum Natriumsalz der Phenyltetrazolcarbonsäure



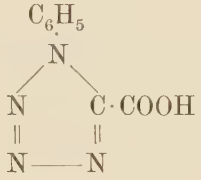
führt. Die erhaltene Säure erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit der schon von Bladin[1]) und später von Wedekind[2]) beschriebenen, für die die oben gegebene Konstitutionsformel sicher steht. Bladin erhielt sie durch Verseifung des Phenyltetrazolcyanids (II), das seinerseits aus Dicyanphenylhydrazin (I) und salpetriger Säure dargestellt wurde:

[1]) Ber. 18, 2908 (1885).
[2]) Ber. 31, 942 (1898).

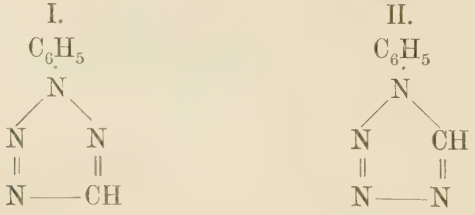


Da die Cyanamidrazonformel (I) für das Dicyanphenylhydrazin nachgewiesen ist, so kann bei der Verseifung des Cyantetrazols nur die oben formulierte 1-Phenyl-2, 3, 5-tetrazol-4-carbonsäure entstehen.

Die isomere 1-Phenyl-2, 3, 4-tetrazol-5-carbonsäure

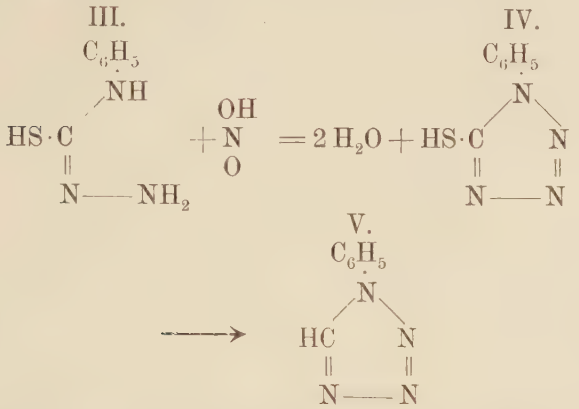


ist noch nicht bekannt. Da es für die Formulierung der Reaktion von großer Wichtigkeit war, welche der beiden Säuren entstanden ist, und eine weitgehende Ähnlichkeit in den Eigenschaften die Identität mit der Säure von Bladin und Wedekind vortäuschen konnte, so wurde durch die Abspaltung der Carboxylgruppe das zugehörige Phenyltetrazol dargestellt. Die 1-Phenyl-2, 3, 5-tetrazol-4-carbonsäure muß hierbei das 1-Phenyl-2, 3, 5-tetrazol (I), die isomere noch unbekannte Säure das 1-Phenyl-2, 3, 4-tetrazol (II) liefern:



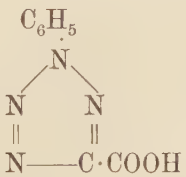
Beide Körper sind bekannt. I wurde von Bladin und Wedekind durch Kohlendioxydabspaltung aus der zugehörigen

Carbonsäure erhalten, während II von Freund und Paradies[1]) beschrieben wurde. Sie erhielten diesen Körper, indem sie auf 4-Phenyl-thiosemicarbazid (III) salpetrige Säure einwirken ließen. Das so entstandene Phenylmerkaptotetrazol (IV) tauscht bei der Oxydation mit Chromsäure die Merkaptogruppe gegen Wasserstoff aus und liefert das 1-Phenyl-2, 3, 4-tetrazol (V):



Die beiden Phenyltetrazole haben grundverschiedene Eigenschaften. Der Körper von Bladin und Wedekind ist ein Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden kann, während die isomere Verbindung gut krystallisiert und bei 65—66° schmilzt.

Das von mir dargestellte Phenyltetrazol ist nun mit dem von Bladin und Wedekind beschriebenen vollkommen identisch. Hierdurch ist auch die Konstitution der von mir erhaltenen Säure als 1-Phenyl-2, 3, 5-tetrazol-4-carbonsäure

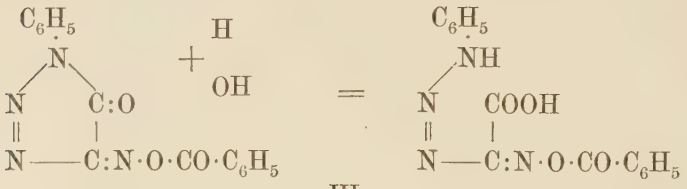


vollkommen sicher gestellt.

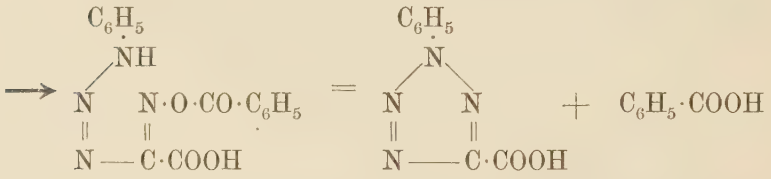
[1]) Ber. 34, 3110 (1902).

Die Reaktion, die vom Phenyl-benzoyloximido-triazolon zu dieser Säure führt, könnte man sich übersichtlich so vorstellen, daß primär durch Wasseraddition der Ring gesprengt wird. Das entstehende offene Zwischenprodukt (II) spaltet hierauf Benzoesäure ab unter erneutem Ringschluß (III):

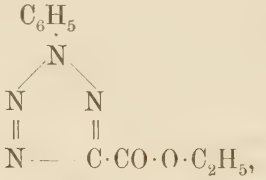
II.



III.



Daß diese Formulierung dem wirklichen Mechanismus der Reaktion entspricht, erscheint ausgeschlossen. Es müßte dann die Einwirkung von Natriumäthylat zum Äthylester der Tetrazolcarbonsäure führen:



während tatsächlich sowohl mit Natriumäthylatlösung, wie mit Natronlauge direkt das Natriumsalz der Tetrazolcarbonsäure entsteht. Auch die Bildung des der Formel II entsprechenden offenen Zwischenproduktes wurde nicht beobachtet.

Die nicht acylierte Oximidoverbindung ist dieser Umlagerung nicht fähig.

Der Reaktionsmechanismus muß also ein andrer sein. Es erhebt sich zunächst die Frage, ob analoge oder ähnliche

Reaktionen bereits bekannt sind. Da fällt sofort die Ähnlichkeit auf, die allgemein acylierte Oximidoverbindungen in ihrem Verhalten gegen Alkalien mit unserer Benzoylverbindung zeigen.

Von einer Reihe von Forschern [1]) ist nachgewiesen worden, daß die Acetylderivate der Synaldoxime durch Behandlung mit Sodalösung nicht normal verseift werden unter Regenerierung des Aldoxims bezw. von Aldehyd und Hydroxylamin, sondern daß fast quantitativ eine Spaltung in Essigsäure und Nitril erfolgt:

$$R \cdot \underset{H}{C} = N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 = R \cdot C \equiv N + CH_3 \cdot COOH$$

Die gleiche Spaltung beobachteten Minunni und Corselli [2]) bei dem Benzoat des anti-Benzaldoxims, das in der Kälte mit Salzsäure behandelt in Benzonitril und Benzoesäure zerfällt:

$$C_6H_5 \cdot \underset{H}{C} = N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot C \equiv N + C_6H_5 \cdot COOH$$

Analoge Reaktionen wurden in der Reihe der Hydroxamsäuren von Lossen [3]), Hantzsch [4]) und später von Thiele und Pickard [5]) aufgefunden. Allgemein reagieren acylierte Hydroxamsäuren so, daß ihre Alkalisalze in Berührung mit Wasser den Acylrest abspalten unter Bildung eines symmetrischen Harnstoffs.

Diese Reaktion ist so zu erklären, daß durch eine Beckmannsche Umlagerung der Acylrest mit der Phenylgruppe den Platz tauscht. In zweiter Phase erfolgt Abspaltung von Benzoesäure, und es hinterbleibt Phenylcyanat, das mit Wasser

---

[1]) Gabriel, Ber. 14, 2338 (1881); Westenberger, Ber. 16, 2991 (1883); Lach, Ber. 17, 1571 (1884); V. Meyer, Ber. 20, 500 (1887); Hantzsch, Ber. 25, 2164 (1892).

[2]) Gaz. Ch. 22 (2), 176 (1892).

[3]) Ann. 175, 313 (1875).

[4]) Ber. 27, 1256 (1594).

[5]) Ann. 309, 189 (1899).

sofort den symmetrischen Harnstoff liefert. Als Beispiel diene die Dibenzhydroxamsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{-}OK \\ \quad\| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{-}OK \\ \quad\| \\ \quad C_6H_5\cdot N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C{:}O \\ \| \\ C_6H_5N \end{array}$$

Daß wirklich Isocyanat als Zwischenprodukt auftritt, konnten Thiele und Pickard dadurch nachweisen, daß sie bei Gegenwart von Ammoniak asymmetrische Harnstoffe, bei Gegenwart von Alkoholen Urethane erhielten.

Schließlich sei noch die von Diels und Stern[1]) beobachtete alkalische Aufspaltung der Benzoylverbindung des Diacetylmonoxims herangezogen, die zu Acetonitril, Essigsäure und Benzoësäure führt:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C{-}CO\cdot CH_3 \\ \quad\| \\ N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} OH \\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH_3\cdot C \\ \quad\vdots\vdots \\ \quad N \end{array} + CH_3\cdot COOH + C_6H_5\cdot COOH$$

Fassen wir die gegebenen Beispiele zusammen, so ergibt sich als übereinstimmendes Resultat, daß alle diese Acylderivate von Oximidokörpern mit Alkalien eine abnorme Aufspaltung erleiden, die zu Nitrilen, bezw. bei den Hydroxamsäuren zu Isocyanaten führt.

Diels und Stern weisen auf die große Ähnlichkeit hin, die diese Spaltungen mit der sogenannten Beckmannschen Umlagerung zweiter Art zeigen. Diese Umlagerung wurde von Werner und Piguet[2]) erstmals bei dem α-Benzilmonoxim durch Benzolsulfochlorid in Pyridinlösung bewerkstelligt und führt zu Benzonitril und Benzoesäure. Die Hydroxylgruppe wandert hierbei nicht an das benachbarte, sondern an das zweitnächste Kohlenstoffatom:

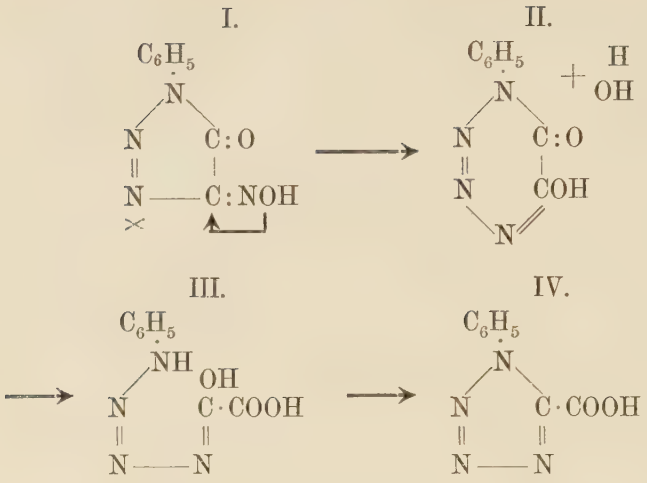
$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{-}CO\cdot C_6H_5 \\ \quad| \nearrow \\ \quad N\cdot OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C \\ \quad\vdots\vdots \\ \quad N \end{array} + C_6H_5\cdot COOH$$

[1]) Ber. 40, 1629 (1907).
[2]) Ber. 37, 4295 (1904).

Diels und Stern sind geneigt, alle Beckmannschen Umlagerungen, die ja ausnahmslos durch acylierende Agenzien erfolgen, auf die primäre Bildung von Oximestern zurückzuführen. Es würde also in dem oben beschriebenen Fall des Benzilmonoxims zunächst der Benzolsulfosäureester des Oxims entstehen, der dann unter dem Einfluß des Pyridins analog der Spaltung des Diacetyl-benzoylmonoxims in Benzonitril, Benzoesäure und Benzolsulfosäure zerlegt wird. Ebenso lassen sich alle oben angeführten Spaltungsreaktionen acylierter Oximidokörper auf solche Beckmannschen Umlagerungen zurückführen, bei welchen die von Diels und Stern postulierten intermediären Oximester isoliert wurden.

Überträgt man die Dielschen Anschauungen auf unseren Fall, und berücksichtigt man die Tatsache, daß das freie Phenyloximidotriazolon der alkalischen Aufspaltung nicht zugänglich ist, so kommt man zu der Vermutung, daß auch hier eine Art von Beckmannscher Umlagerung anzunehmen ist, bei der das Zwischenprodukt in Gestalt der Benzoylverbindung isoliert wurde, und die vom Phenyloximidotriazolon zu der isomeren Phenyltetrazolcarbonsäure führt:

Eine Beckmannsche Umlagerung erster Art ist auf dem Papier formulierbar. Die Hydroxylgruppe wandert an das benachbarte Kohlenstoffatom und tauscht ihren Platz mit dem Teil des Ringes, dessen Anfang durch × bezeichnet ist. Der so entstehende Tetrazinring (II) erleidet an der Phenylgruppe hydrolytische Aufspaltung (III), und eine in letzter Phase eintretende Wasserabspaltung führt zu der 1-Phenyl-2, 3, 4-tetrazol-5-carbonsäure (IV):



Da jedoch für die tatsächlich erhaltene Säure die Konstitution einer 1-Phenyl-2, 3, 5-tetrazol-4carbonsäure sicher steht, so ist die Beckmannsche Umlagerung erster Art zu verwerfen.

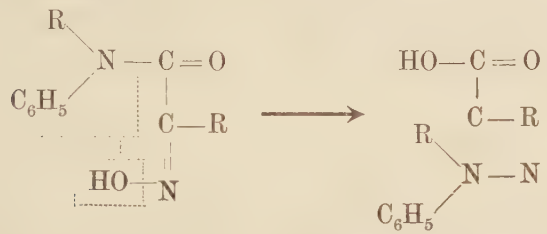
Formuliert man nach Werner eine Beckmannsche Umlagerung zweiter Art, so wäre ein offenes Nitril zu erwarten:

dessen Umwandlung in Tetrazolcarbonsäure unmöglich erscheint.

Die Entstehung dieser Säure wird dagegen gut verständlich, wenn man annimmt, daß die Hydroxylgruppe an das zweitnächste Kohlenstoffatom wandert und ihren Platz mit dem am phenylierten Stickstoff beginnenden Teil des Ringes tauscht:

Diese Reaktion will ich als eine Beckmannsche Umlagerung dritter Art bezeichnen. Sie unterscheidet sich dadurch von der Beckmannschen Umlagerung erster Art, daß der Austausch der Gruppen nicht das der Oximidogruppe benachbarte, sondern das zweitnächste Kohlenstoffatom betrifft.

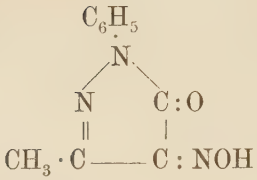
Ihr Mechanismus läßt sich übersichtlicher an einem entsprechenden offenen System entwickeln.



Wenn sich die Reaktion in dieser Weise verallgemeinern läßt, so dürfte man beispielsweise erwarten, das Oxim des Brenztraubensäureanilids in das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure umlagern zu können.

Ein Versuch, die Beckmannsche Umlagerung dritter Art an dem freien Phenyloximidotriazolon durch Einwirken von Benzolsulfochlorid und Pyridin zu bewirken, schlug fehl.

Um die Reaktion auf ihre Erweiterungsfähigkeit zu prüfen, wurden die Benzoyl- und m. Nitrobenzoylderivate des 1-Phenyl-3-methyl-4-oximidopyrazolons



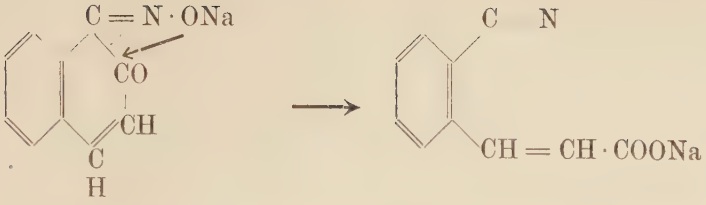
dargestellt, als des am leichtesten zugänglichen Analogen der Pyrazolonreihe. Der Körper ist von Knorr[1]) durch Nitrosierung des Phenylmethylpyrazolons gewonnen worden. Die Darstellung der noch unbekannten Acylderivate geschah wieder durch Einwirkung der Säurechloride auf das Silbersalz.

Man konnte erwarten, daß auch hier die Behandlung des Benzoylkörpers mit Alkalien eine Beckmannsche Umlagerung dritter Art bewirken würde, die zu der von v. Pechmann[2]) beschriebenen 1-Phenyl-3-Methyl-1, 2, 5-triazol-4-carbonsäure führen sollte:

Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche schlugen indessen fehl. Gegen kalte Natronlauge sind beide Acylkörper völlig beständig. Mit Natriumäthylatlösung erfolgt in der Wärme normale Verseifung, die den Oximidokörper regeneriert. Denselben negativen Erfolg hatte der Versuch einer Beckmannschen Umlagerung des freien Oximidokörpers.

In einer Patentvorschrift[3]) der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. ist eine Umlagerung des Nitroso-β-naphtols in o-Cyanzimtsäure beschrieben, die durch Erhitzen des trocknen Natriumsalzes bewerkstelligt wird und als eine reguläre Beckmannsche Umlagerung zweiter Art (Nitrilbildung) aufzufassen ist:

[1]) Ann. 238, 185 (1887).
[2]) Ann. 262, 309 (1891).
[3]) Friedländer [1900/02] 175.



In der Hoffnung, auf analoge Weise in unserem Fall die Beckmannsche Umlagerung dritter Art zu erzwingen, wurde das Natriumsalz des Phenylmethyloximidopyrazolons zum Schmelzen erhitzt. Es trat zwar eine Reaktion ein, doch löste sich die aus der Schmelze isolierte Säure mit intensiv roter Farbe in Alkalien, war also sicher nicht die gesuchte Triazolcarbonsäure und wurde daher nicht weiter untersucht.

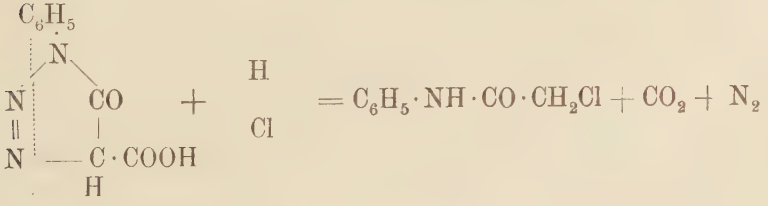
II. Teil.

Aufspaltung des Phenyloximidotriazolons.

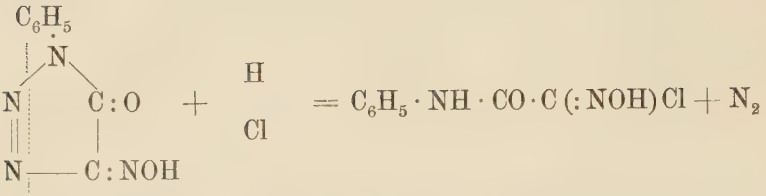
Die von Dimroth entdeckten 1, 2, 3-Triazolone erleiden in vielen Fällen eine leicht eintretende Aufspaltung, indem zwei Atome Stickstoff in elementarer Form austreten und die Komponenten von Wasser oder Chlorwasserstoff sich an die frei gewordenen Valenzen addieren. Sie ähneln in gewissem Sinne den Diazoaminoverbindungen und können wegen der leichten Spaltbarkeit als ringförmige Diazoaminokörper angesehen werden.

So liefert Phenyltriazoloncarbonsäure (I) mit Salzsäure unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe Chloracetanilid, das Phenyl-oximidotriazolon (II) ganz analog Oxanilhydroxamsäurechlorid:

I.

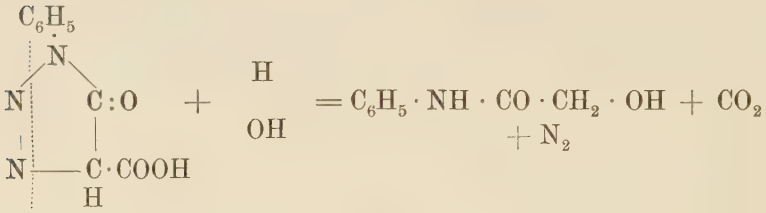


II.

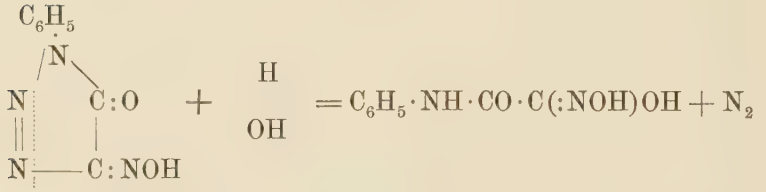


Die Addition von Wasser führt dementsprechend bei der Phenyltriazoloncarbonsäure (III) zu Glykolsäureanilid, beim Phenyloximidotriazolon (IV) zur Oxanilhydroxamsäure:

III.



IV.



Die von Dimroth und Taub[1]) ausgeführte Spaltung IV führt jedoch neben Oxanilhydroxamsäure zu zwei isomeren hochschmelzenden Körpern von der Formel $C_{16}H_{12}O_4N_4$, deren Entstehung man sich rein schematisch so erklären kann, daß zwei Moleküle der primär gebildeten Oxanilhydroxamsäure unter Verlust zweier Wassermoleküle zusammentreten:

$$2\ C_8H_8O_3N_2 = C_{16}H_{12}O_4N_4 + 2\ H_2O.$$

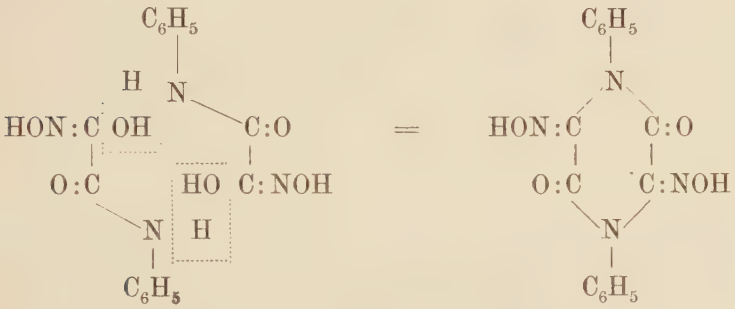
Beide Körper sind demgemäß als laktidartige Anhydroderivate der Oxanilhydroxamsäure aufzufassen. Da an der Wasserabspaltung drei verschiedene Gruppen des Moleküls

[1]) Ber. 39, 3912 f. (1906).

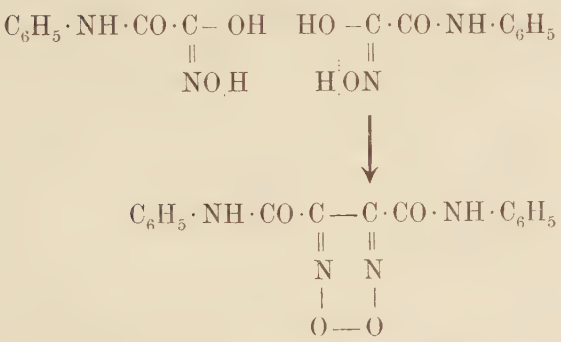
teilnehmen können, die Anilido-, Oximido- und Hydroxylgruppe, so ist die Zahl der Formeln, die für die entstehenden Produkte in Frage kommen können, sehr groß.

Dimroth und Taub legten vorläufig beiden Körpern die Formeln eines 3, 6-Dioximido-2, 5-diketo-1, 4-diphenyl-piperazins (I) und eines Glyoximperoxyddicarbonsäureanilids (II) bei:

I.



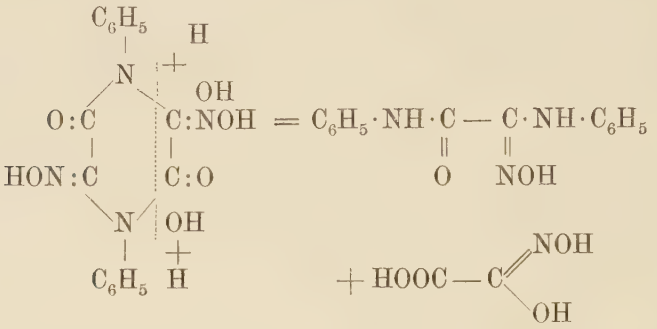
II.



Für beide Formulierungen ergaben sich Anhaltspunkte. Das Piperazinderivat, das übrigens in bedeutend besserer Ausbeute durch Erwärmen des Phenyloximidotriazolons mit Alkohol statt mit Wasser entsteht, kann sich aus Oxanil-

hydroxamsäure bilden wie allgemein Piperazine durch Wasserabspaltung aus a-Amidosäuren.

Die Piperazinformel erklärt ferner gut die Aufspaltung, die der Körper mit verdünnter Natronlauge schon in der Kälte erleidet, und die zu dem Anilid der Oxanilhydroxamsäure führt:



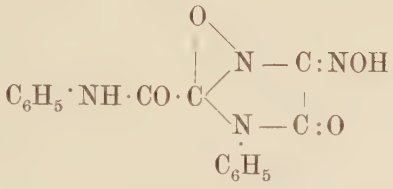
Es ist inzwischen auch gelungen, das zweite Spaltungsprodukt, die Oxalomonohydroxamsäure, deren Bildung damals nicht beobachtet werden konnte, zu isolieren.

Unvereinbar mit der Piperazinformel ist dagegen das Verhalten des Körpers gegen Reduktionsmittel. Dimroth und Taub erhielten durch Einwirkung von Phenylhydrazin oder alkoholischer Salzsäure (in diesem Fall tritt nach neuerer Beobachtung starker Geruch nach Acetaldehyd auf) ein Produkt, dessen Analyse auf die Formel $C_{16}H_{12}O_3N_4$, d. h. auf den ursprünglichen Körper minus 0 stimmte. Mit dieser Reduktion unter Wegnahme eines Sauerstoffs und bei so gemäßigten Bedingungen ist die Piperazinformel schlecht in Einklang zu bringen. Da die Analysenresultate, wenn auch weniger gut, auch auf die Formel $C_{16}H_{10}O_3N_4$, d. h. auf den ursprünglichen Körper minus H_2O stimmen würden, so ließen Dimroth und Taub die Frage der Zusammensetzung und Konstitution dieses Körpers offen.

Die Aldehydentwicklung bei der Behandlung des angeblichen Piperazinderivats mit alkoholischer Salzsäure, sowie

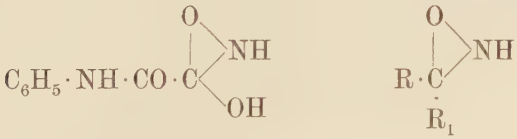
die Tatsache, daß auch Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstofflösung quantitativ zu demselben Körper führt, lassen diesen unzweifelhaft als Reduktionsprodukt erscheinen. Man muß also die Piperazinformel verwerfen und eine Formel aufstellen, die sowohl die alkalische Spaltung wie die auffallend leichte Reduzierbarkeit erklärt.

Sehr gut vereinbar mit diesen Forderungen ist die eines 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-2, 3-endoxy-tetrahydroglyoxalin-2-carbonsäureanilids:[1])



Die Entstehung des Körpers aus Phenyloximidotriazolon kann man sich, wenn man wieder die intermediäre Bildung von Oxanilhydroxamsäure annehmen will, so vorstellen, daß ein Molekül der Hydroxamsäure nach der tautomeren Formel (I) reagiert. (Eine analog gebaute tautomere Form (II) muß man für Oxime infolge ihres Verhaltens bei der Alkylierung annehmen.)

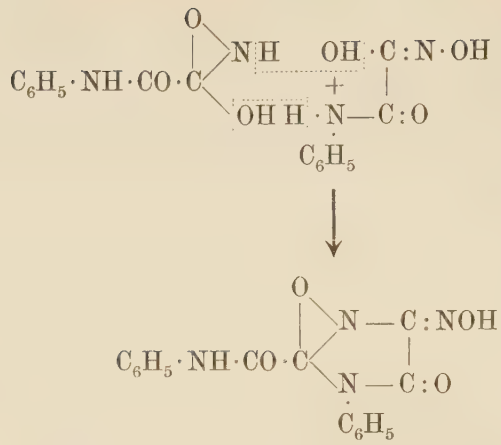
I. II.



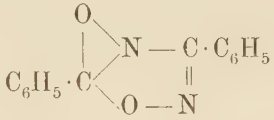
Ein Molekül der Formel I reagiert nun mit einem zweiten der gewöhnlichen Formel unter Austritt zweier Wassermoleküle und Bildung des Endoxy-glyoxalinderivates:

---

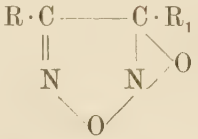
[1]) Bezüglich der Nomenklatur vergleiche man die Vorschläge Jacobsons in der Abhandlung von Biltz: (Ber. 41, 168, Anmerkung [1908]).



Der Körper schließt sich in seinem Verhalten zwei anderen Klassen von heterocyclischen Verbindungen an, die ebenfalls zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eine Sauerstoffbrücke aufweisen und den Brückensauerstoff bei der Reduktion leicht abgeben, nämlich den Endoxy-azoximen, von denen Wieland und Bauer[1]) im Dibenzenyl-endoxyazoxim einen Vertreter beschrieben haben:



und den Glyoximperoxyden, für welche Wieland und Semper[2]) neuerdings die Formel



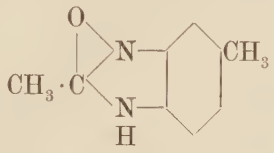
empfehlen. Auch in der Reihe des Glyoxaline sind analoge Formeln schon aufgestellt worden. So erhielt Bankiewicz[3])

[1]) Ber. 39, 1486 (1906); Ber. 40, 1673 (1907).

[2]) Ann. 358, 44 (1907).

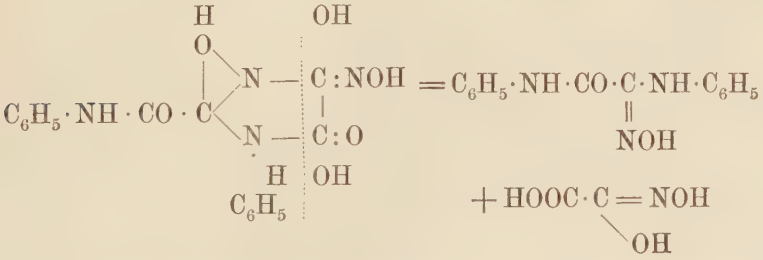
[3]) Ber. 22, 1398 (1889).

durch gelinde Reduktion des o. Nitroacettoluids ein Dimethylendoxyimidazol, dem er die Formel



beilegt. Doch unterscheiden sich dieses Produkt sowie mehrere Homologe insofern scharf von meinem Endoxytetrahydroglyoxalin, als sie der Reduktion einen weit größeren Widerstand entgegen setzen. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird auch hier der Brückensauerstoff weggenommen.

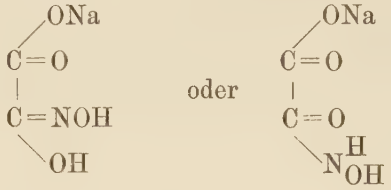
Die Endoxy-tetrahydroglyoxalinformel trägt allen Reaktionen unseres Körpers Rechnung. Durch die intakte Oximidogruppe kommen ihm Säureeigenschaften zu; die alkoholische Lösung rötet feuchtes Lakmuspapier. In verdünnter Natronlauge löst er sich, erleidet aber sofort die oben erwähnte Spaltung. Auch wenn man unter starker Kühlung und mit sehr verdünnter Natronlauge arbeitet, fällt beim sofortigen Ansäuern keine unveränderte Substanz mehr aus. Die Spaltung findet in folgender Weise statt:



Das Oxanilhydroxamsäureanilid wird aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure ausgefällt. Bei Versetzen des Filtrats mit Kupferacetatlösung entsteht das Kupfersalz der Oxalomonohydroxamsäure als grüner, schleimiger Niederschlag. Er besizt kolloidale Eigenschaften und konnte infolgedessen vom anhaftenden Natriumacetat nicht völlig ge-

trennt werden. Beim Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff entkupferten Lösung im Vakuum erhielt ich daher nicht die freie Säure, sondern durch Umsetzung derselben mit Natriumacetat ihr Mononatriumsalz, das aus sehr verdünntem Alkohol in schönen Krystallen erhalten wird. Es reagiert sauer und gibt die typischen Hydroxamsäurereaktionen.

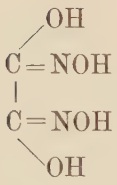
Dieselbe Zusammensetzung und Formel schreiben Lossen, Behrend und Schäfer[1]) einem Salz zu, das sie auf folgende Weise erhalten haben. Aus zwei Mol. Hydroxylaminchlorhydrat wurde durch die berechnete Menge alkoholisches Kali die Salzsäure entfernt und die vom Chlorkalium abfiltrierte Lösung mit einem Mol. Oxalester versetzt. Auf Zugabe von alkoholischem Natron erhielten sie einen Niederschlag, von dem sie eine Analyse mitteilen, welche auf die Formel $C_2H_2O_4NNa$ stimmt, und den Lossen als das Mononatriumsalz der Oxalomonohydroxamsäure von der Konstitution



auffaßt.

Der Körper besitzt jedoch nach den Angaben seiner Entdecker völlig andre Eigenschaften, als das von mir durch Spaltung erhaltene Produkt. Ich habe daher den Versuch Lossens wiederholt und aus dem erhaltenen Natriumsalz, dessen Verhalten im Wesentlichen den Angaben von Lossen, Behrend und Schäfer entsprach, die zugehörige Säure dargestellt. Zunächst wurde das Natriumsalz in das Bleisalz verwandelt, dieses mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Die zurückbleibende Säure erwies sich als identisch mit der schon lange bekannten Oxalodihydroxamsäure

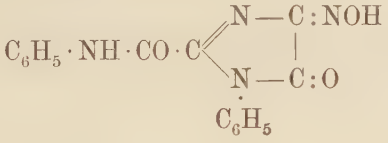
[1]) Ber. 27, 1108 (1894).



die von Lossen[1]) und später von Hantzsch[2]) beschrieben worden ist. Die angeblichen oxalomonohydroxamsauren Salze Lossens sind also aus der Literatur zu streichen.

Die Ursache der irrigen Angaben Lossens dürfte darin zu suchen sein, daß in dem als Rohprodukt analysierten Salz ein Gemisch von oxaldihydroxamsaurem und oxalsaurem Salz vorlag, das die für ein monohydroxamsaures Salz berechneten Werte liefern konnte. Lossen, Behrend und Schäfer geben selbst an, daß ihr Produkt Oxalsäure enthielt.

Der aus dem Endoxy-tetrahydroglyoxalinderivat durch Reduktion entstehende Körper ist als das entsprechende 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-dihydroglyoxalin-2-carbonsäureanilid aufzufassen:

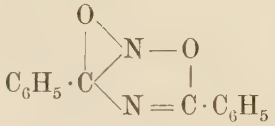


Diese Formel trägt den Eigenschaften und Reaktionen des Körpers ausgezeichnet Rechnung, und es ist gelungen, sie durch Aufspaltung und Synthese zu beweisen. Infolge des Vorhandenseins der Oximidogruppe besitzt die Substanz saure Eigenschaften; sie löst sich leicht in verdünnten Alkalien und fällt beim Ansäuern unverändert aus. Das Fehlen der Eisenchloridreaktion steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten offener Isonitrosoketone. Die Eisenchloridreaktion des Endoxykörpers dürfte auf der Aufspaltung der Sauerstoff-

---

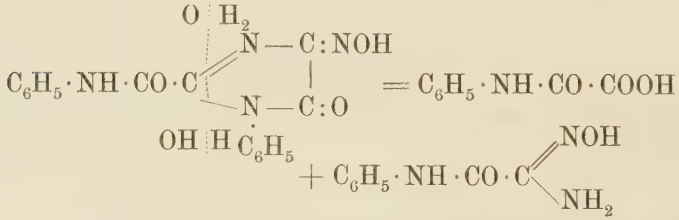
[1]) Ann. 150, 314 (1869).
[2]) Ber. 27, 801 (1894).

brücke beruhen. Auch Wieland und Bauer[1]) fanden bei ihrem Dibenzenyl-endoxyazoxim eine Eisenchloridreaktion, während das Dibenzenylazoxim sie nicht mehr zeigt. Hier kann sie nur ein Attribut des Brückensauerstoffs sein, da das Molekül keine anderen Gruppen besitzt, die eine Färbung mit Eisenchlorid bewirken können.



Die gegenüber dem Endoxykörper bedeutend gesteigerte Stabilität des Dihydroglyoxalinderivates findet ihr Analogon in dem gleichen Unterschied zwischen Endoxykörper und Reduktionsprodukt in der Reihe der Endoxy-azoxime und Glyoximperoxyde, worauf Wieland[2]) besonders hinweist.

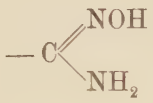
Gegen kalte Natronlauge ist der Körper völlig beständig. Bei längerem Kochen tritt, wie Dimroth und Taub fanden, eine weitgehende Zersplitterung des Moleküls ein. Dagegen gelang eine glatte Aufspaltung durch Erwärmen mit Ätzkali in methylalkoholischer Lösung, die zu Oxanilhydroxamsäureamid und Oxanilsäure führt:



Die Konstitution des Oxanilhydroxamsäureamids konnte durch die Synthese aus Oxanilhydroxamsäurechlorid und

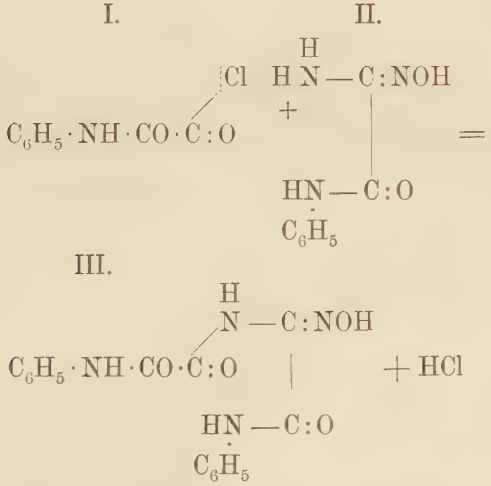
[1]) Ber. 39, 1487 (1906).
[2]) Ann. 358, 49 (1907).

Ammoniak bewiesen werden. Das Produkt zeigt alle Reaktionen eines Amidoxims, reduziert ammoniakalische Silberlösung, gibt ein dunkelgrünes Kupfersalz und eine braunrote Eisenchloridreaktion. Infolge des amphoteren Charakters der Gruppe

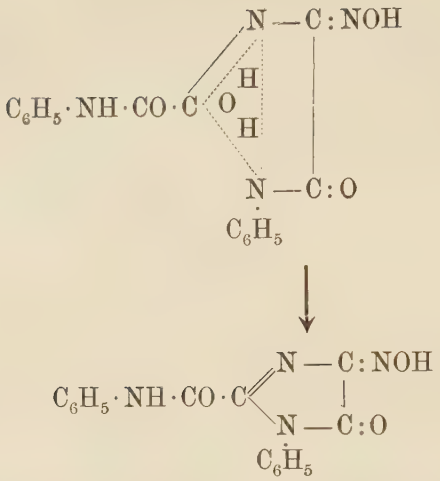


ist es in Säuren und Alkalien leicht löslich.

Die oben beschriebene Spaltung konnte durch eine Synthese rückgängig gemacht werden. Oxanilhydroxamsäureamid (II) und Oxanilsäurechlorid (I) vereinigen sich in Ätherlösung unter Salzsäureaustritt zu einem Körper, dem die Formel III zukommt:

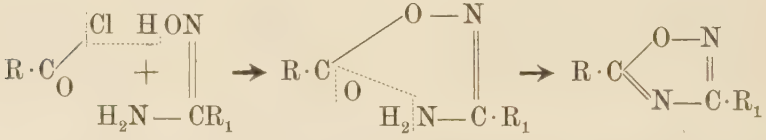


Dieser Körper spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Wasser ab und liefert unter intramolekularer Kondensation das Dihydroglyoxalinderivat:



das mit dem Reduktionsprodukt des Endoxy-körpers identisch ist.

Diese Synthese geht von Componenten, Amidoxim und Säurechlorid aus, wie sie Tiemann[1]) und seinen Schülern in zahlreichen Fällen zu Synthesen von Azoximen dienten. Auch hier wurden häufig unter Chlorwasserstoffaustritt zunächst Zwischenkörper erhalten, die durch Wasserabspaltung in die Azoxime übergehen.

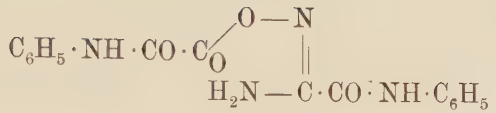


Man könnte also auch in unserem Fall die Bildung des entsprechenden Azoxims erwarten. Die primäre Salzsäureabspaltung würde dann an der Oximidogruppe des Amidoxims stattfinden, dem Zwischenprodukt käme die Formel I, dem Endprodukt die Azoximformel II zu:

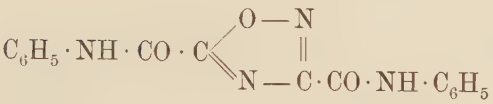
---

[1]) Ber. 17, 1685, 2746 (1884); Ber. 18, 1060, 2456 (1885); Ber. 19, 1475 (1886); Ber. 22, 2391 (1889).

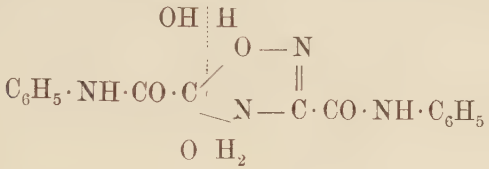
I.



II.

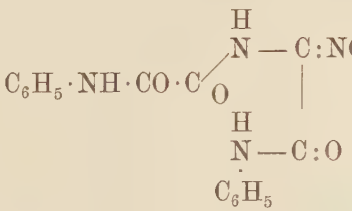


Formel II wäre mit der alkalischen Spaltung in Oxanilsäure und Oxanilhydroxamsäureamid vereinbar:



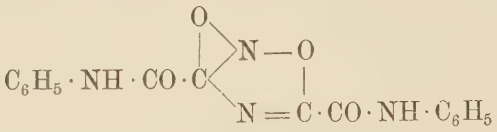
Trotzdem kann die Synthese nicht in diesem Sinne verlaufen sein, was aus Folgendem hervorgeht. Die Tiemannschen Zwischenprodukte sind leicht in Säuren löslich. Sie müssen also eine basische Gruppe besitzen und die Substitution durch den Säurerest kann daher nicht an der Amidogruppe, sondern nur an der Oximidogruppe des Amidoxims erfolgt sein. Damit steht in Einklang die Unlöslichkeit in Alkalien.

Unser Zwischenprodukt löst sich umgekehrt nur in Alkalien, nicht aber in Säuren. Die Substitution ist also an der Amidogruppe erfolgt, während die Oximidogruppe intakt geblieben ist. Danach kann das Zwischenprodukt nur die Formel



besitzen und muß bei der Wasserabspaltung das Dihydroglyoxalin geben.

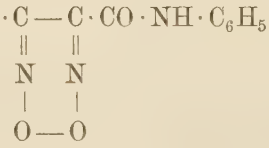
Völlig ausgeschlossen wird die Azoximformel für das synthetische Produkt, wenn man sich seine engen genetischen Beziehungen zu dem Endoxykörper vergegenwärtigt. Faßt man ersteres als Azoxim auf, so käme dem Endoxykörper die Formel



zu. Mit dieser Formel ist aber seine Aufspaltung zu Oxalomonohydroxamsäure völlig unvereinbar; sie erfordert unbedingt vicinale Stellung zweier Kohlenstoffatome des Heterocyclus, die infolgedessen auch dem Reduktionsprodukt zukommen muß.

Hierdurch ist die Glyoxalinformel für beide Körper eindeutig bewiesen.

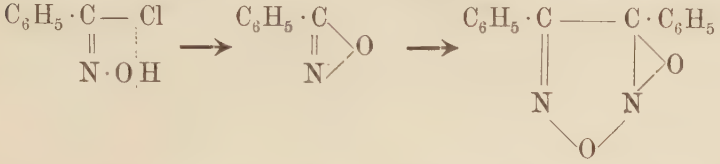
Der zweite der beiden isomeren Körper $C_{16}H_{12}O_4N_4$, die aus Phenyloximidotriazolon durch Kochen mit Wasser entstehen, ist, wie schon erwähnt, von Dimroth und Taub als Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid angesprochen worden:



Er entsteht in einer Ausbeute von 50% der Theorie beim Erwärmen des Phenyloximidotriazolons mit verdünnter Schwefelsäure. Der Hauptgrund für die Annahme der Glyoximperoxydformel liegt in der Synthese des Körpers aus Oxanilhydroxamsäurechlorid und heißer Natriumacetatlösung, die einer bekannten Bildungsweise von Glyoximperoxyden aus Hydroxamsäurechloriden entspricht. Wieland[1]) formuliert diese Reaktion neuerdings in der Weise, daß durch

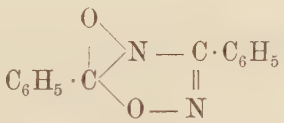
[1]) Ber. 40, 1668 (1907); Ann. 358, 37 (1907).

Einwirkung des Alkalis zunächst Salzsäure abgespalten wird unter Bildung eines Nitriloxyds, das sich, wie er an dem aus Benzhydroxamsäurechlorid dargestellten Benzonitriloxyd zeigte, außerordentlich leicht zu dem Glyoximperoxyd polymerisiert:

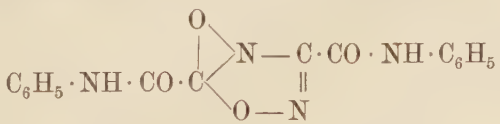


Tatsächlich haben auch Dimroth und Taub bei ihrer Synthese das vorübergehende Auftreten eines stechenden Geruches beobachtet, was auf die intermediäre Bildung des Nitriloxyds schließen läßt.

Neben der Glyoximperoxydformel ist jedoch noch die eines Endoxy-azoxims in Betracht zu ziehen. So erhielten Wieland und Bauer[1]) durch spontane Chlorwasserstoffabspaltung aus Benzhydroxamsäurechlorid das Dibenzenyl-endoxy-azoxim:



Analog kann in unserem Fall aus Oxanilhydroxamsäurechorid das Endoxy-azoxim von der Konstitution



entstehen.

Es ist also zwischen der Formel eines Glyoximperoxyds und eines Endoxy-azoxims zu entscheiden.

Zunächt wurde versucht, synthetisch vorzugehen und aus dem Glyoximperoxyddicarbonsäureester durch Erhitzen mit

---

[1]) Ber. 39, 1486 (1906); Ber. 40, 1674 (1907).

Anilin das Anilid darzustellen. Hierbei wurde aber ausschließlich Diphenylharnstoff erhalten. Verwendet man statt des Esters das aus diesem leicht erhältliche Diamid, so resultiert unter starker Ammoniakentwicklung ebenfalls Diphenylharnstoff. Man muß annehmen, daß in beiden Fällen primär das gesuchte Anilid entsteht, durch Anilinüberschuß aber sofort gespalten wird. Hierbei wird sich zunächst Phenylisocyanat bilden, um sofort mit Anilin zu Diphenylharnstoff zusammen zu treten:

a. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(=N-O-)-C(=N-O-) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5 \cdot N=C=O$

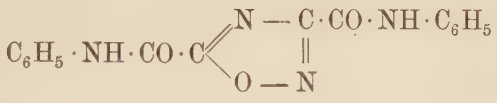
b. $O=C=N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH \cdot H = O=C(NH \cdot C_6H_5)_2$

Nachdem dieser Syntheseversuch nicht den gewünschten Erfolg hatte, mußte man versuchen die Konstitution des Körpers durch Abbau zu ermitteln. Aufspaltungsreaktionen führen, wie Dimroth und Taub fanden, zu keinem verwendbaren Resultat. Sauren Agenzien gegenüber erweist sich die Substanz als höchst beständig, während Alkalien in wäßriger oder alkoholischer Lösung zu Diphenylharnstoff führen; diese Reaktion dürfte, wie die oben angeführte, auf der intermediären Bildung von Phenylcyanat beruhen.

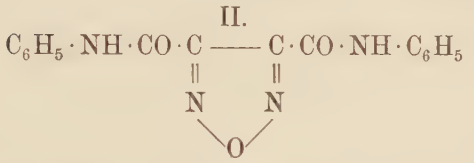
Dagegen zeigte die Reduktion einen Weg, der zur eindeutigen Konstitutionsermittlung führte. Dimroth und Taub beobachteten eine auffallende Labilität des Körpers gegen Reduktionsmittel. Meist erfolgte völlige Verharzung. Phosphorpentachlorid, mit dem Wieland und seine Schüler den Brückensauerstoff bei den Endoxy-azoximen und Glyoximperoxyden eliminieren konnten, wirkt zwar ein, doch läßt sich aus dem schmierigen Reaktionsprodukt nur unveränderte Substanz isolieren.

Eine ziemlich glatte Reduktion mit einer Ausbeute von 50—60 % wurde mit Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstofflösung erzielt. Wie vorauszusehen war, unterscheidet sich das Reduktionsprodukt von dem Ausgangskörper durch den Mindergehalt von einem Sauerstoffatom, d. h. der Brückensauerstoff ist eliminiert worden, und der Körper muß entweder das Azoxim (I) oder das Furazan (II) sein:

I.



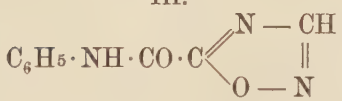
II.



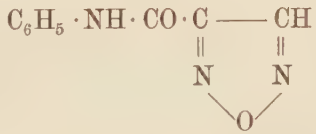
Erwärmt man die Substanz mit Natronlauge oder alkoholischem Kali, so spaltet sich Anilin ab. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit wird eine fast farblose Säure erhalten, die sich beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in gelben Prismen ausscheidet. In Natronlauge ist sie mit gelber Farbe löslich, fällt aber beim Ansäuern wieder fast farblos aus.

Die Analyse läßt darauf schließen, daß das Dianilid der oben gegebenen Konstitution I oder II halbseitig verseift und gleichzeitig Kohlendioxyd abgespalten wurde. Das Reaktionsprodukt müßte also eine der folgenden Formeln besitzen:

III.



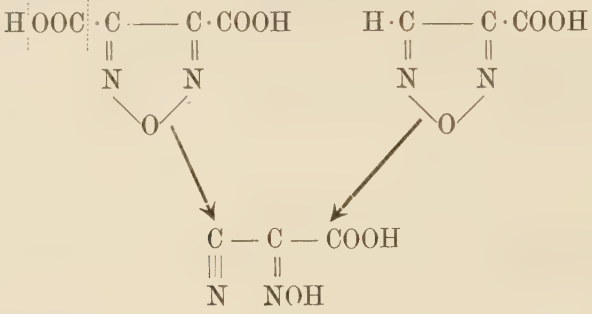
IV.



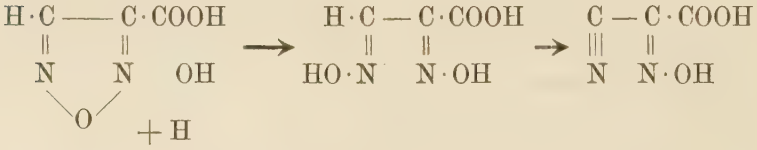
Formel III wäre ein Azoximmonocarbonsäureanilid, IV das Furazanmonocarbonsäureanilid. Keine von beiden For-

meln erklärt aber die gelbe Farbe sowie den ausgesprochnen Säurecharakter des Körpers. Es muß also bei der Reaktion noch eine weitere Veränderung im Molekül erfolgt sein.

Die Natur dieser Veränderung wird klar, wenn man das Verhalten der beiden Furazancarbonsäuren gegen Alkalien in Betracht zieht. Wie Wolff[1]) fand, gehen sowohl die Mono- wie die Dicarbonsäure, letztere unter Abspaltung der einen Carboxylgruppe, in alkalischer Lösung in Cyanoximidoessigsäure über:



Zur Erklärung dieser Umlagerung kann man annehmen, daß intermediär durch Wasseraddition das Dioxim entsteht, das dann unter Wasserabspaltung in Cyanoximidoessigsäure übergeht:



Die gleiche Umlagerung muß auch das oben unter IV formulierte Anilid der Furazanmonocarbonsäure durch Kochen mit Alkalien erleiden unter Bildung von Cyanoximidoacetanilid:

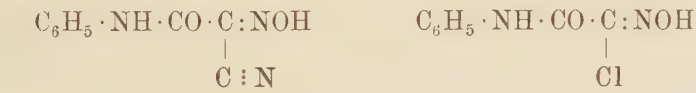
---

[1]) Ber. 28, 72 (1895); Ber. 24, 1169 (1891).

In der Tat trägt diese Formel den Eigenschaften des erhaltenen Produktes durchaus Rechnung. Es entspricht in seinem Verhalten völlig dem Cyanoximidoacetamid, dessen Identität mit der durch Reduktion von Fulminursäure entstehenden Desoxyfulminursäure Nef[1]) sicher nachgewiesen hat. Das Cyanoximidoacetamid ist eine wohlcharakterisierte einbasische Säure; Nef legt ihm daher die tautomere Formel II bei

Der Nefsche Körper ist in freiem Zustand farblos, liefert aber gelbe Salze. Bei dem von mir erhaltenen Cyanoximidoacetanilid (Phenyldesoxyfulminursäure) existieren beide Formen, die farblose und die den Salzen zugrunde liegende gelbe Form. Mit Eisenchlorid geben Amid wie Anilid eine schwache Orangefärbung.

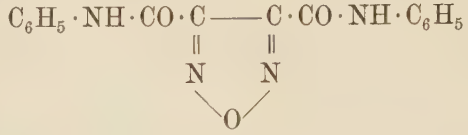
Daß mein Produkt tatsächlich mit Cyanoximidoacetanilid identisch ist, konnte durch die Synthese bewiesen werden. Cyanoximidoacetanilid ist das dem Oxanilhydroxamsäurechlorid von Dimroth und Taub entsprechende Cyanid:



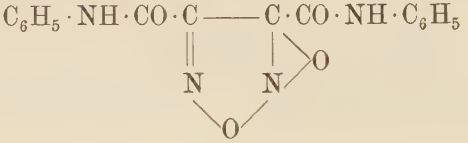
Es gelang, aus dem Oxanilhydroxamsäurechlorid durch Einwirkung von Silbercyanid das Cyanid darzustellen, das mit dem durch Spaltung erhaltenen Produkt in jeder Beziehung identisch war.

[1]) Ann. 280, 331 (1894).

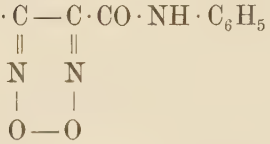
Hierdurch ist für das Reduktionsprodukt des Körpers $C_{16}H_{12}O_4N_4$ die Furazanformel



und damit für diesen selbst die Glyoximperoxydforme



oder



bewiesen.

Einige merkwürdige Reaktionen bewirken die Umlagerung des Endoxy-tetrahydroglyoxalinderivates in das isomere Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid.

1. Bei der alkalischen Spaltung, die in der Hauptsache zu Oxanilhydroxamsäureanilid und Oxalomonohydroxamsäure führt, tritt in wechselnden, stets aber sehr zurücktretenden Mengen ein in Natronlauge unlöslicher Körper auf, der sich als das Glyoximperoxyd erwies.

2. In relativ guter Ausbeute begegnet man der gleichen Umlagerung, wenn man das Endoxyglyoxalinderivat mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung behandelt.

3. Fast quantitativ tritt sie ein beim Schütteln des Körpers mit etwa zur Hälfte mit Salzsäuregas gesättigtem Äther oder Eisessig; die Reaktion erfordert längere Zeit.

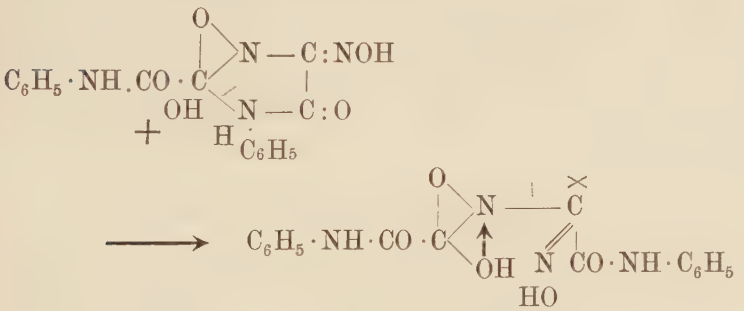
Zur Erklärung dieser Umlagerung könnte man eine intermediäre Spaltung zu Oxanilhydroxamsäure annehmen;

aus je zwei Molekülen derselben würde sich dann sofort das viel stabilere Glyoximperoxyd bilden.

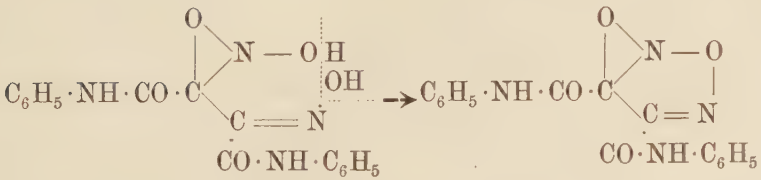
Da die Bedingungen, unter welchen die Reaktionen 2 und 3 verlaufen, denen einer Beckmannschen Umlagerung ähneln, wurde vermutet, daß auch hier ein ähnlicher Reaktionsmechanismus anzunehmen ist. Man kann die Umlagerung dann folgendermaßen formulieren:

Unter Wasseranlagerung öffnet sich zunächst der Glyoxalinring (I). Hierauf tauscht die am Kohlenstoff befindliche Hydroxylgruppe ihren Platz mit der durch × bezeichneten Kette (II), und in dritter Phase erfolgt Wasserabspaltung unter Bildung des Glyoximperoxyds (III):

I.



II. III.

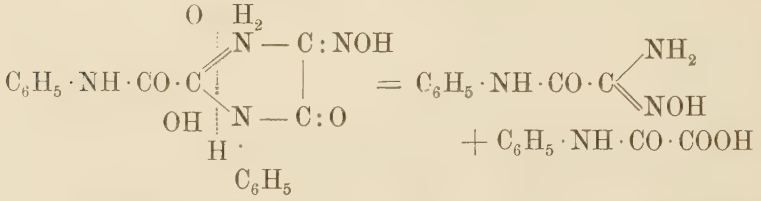


Diese Reaktion würde eine umgekehrte Beckmannsche Umlagerung darstellen. Während diese allgemein auf der Wanderung eines Kohlenstoffatoms von Kohlenstoff zu Stickstoff beruht, löst sich in unserem Fall die bestehende -C-N-Bindung und es entsteht eine neue -C-C-Bindung.

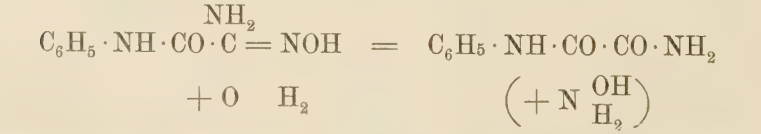
Wie erwähnt, bewirkt Äther, der etwa zur Hälfte mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, in fast quantitativer Ausbeute

diese Umlagerung. Auffallenderweise ist der Reaktionsverlauf ein total verschiedener, wenn man mit völlig gesättigtem Äther arbeitet. Es entsteht keine Spur des Glyoximperoxyds, sondern in der Hauptsache Oxanilhydroxamsäureamid und Phenyloxamid neben Anilin, Oxalsäure und Ammoniak. Daß hierbei nicht etwa primär Umlagerung in das Glyoximperoxyd stattfindet, das dann weiter zerlegt wird, erhellt daraus, daß Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid von ätherischer Salzsäure auch bei tagelangem Schütteln nicht angegriffen wird.

Den Reaktionsverlauf wird man sich so zu denken haben, daß durch die reduzierende Wirkung der Salzsäure zunächst der Brückensauerstoff des Endoxy-tetrahydroglyoxalins entfernt wird. Diese Annahme macht keine Schwierigkeiten, wenn man bedenkt, daß der Körper sich Alkohol gegenüber bei Gegenwart von Salzsäure wie ein starkes Oxydationsmittel verhält. Das so entstandene Reduktionsprodukt erleidet nun die gleiche Spaltung wie mit alkoholischem Kali, die zu Oxanilhydroxamsäureamid und Oxanilsäure führt:



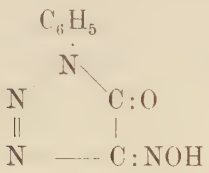
Ersteres wird zum Teil hydrolytisch in Hydroxylamin und Phenyloxamid gespalten



während die Oxanilsäure völlig in Oxalsäure und Anilin zerlegt wird. Chloranilin oder eine gechlorte Oxanilsäure waren nicht aufzufinden.

Experimenteller Teil.

Phenyloximidotriazolon.



Nach der Vorschrift von Dimroth und Taub werden 10 g reiner Phenyltriazoloncarbonsäureester unter heißem Wasser geschmolzen und mit 8 g festem Kaliumhydroxyd enolisiert und verseift. Nach 1/4 stündigem Kochen ist die Verseifung beendet. Die erkaltete Lösung wird auf 100 ccm verdünnt und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3,5 g Natriumnitrit versetzt. Unter starker Kühlung und stetem Rühren läßt man nun langsam verdünnte Salzsäure in kleinem Überschuß zufließen. (Etwa 55 ccm einer 10 %igen Säure.) Zu Anfang der Reaktion löst sich das entstehende Phenyloximidotriazolon mit blauroter Farbe in der alkalischen Flüssigkeit auf; wenn etwa ein Drittel der Säuremenge verbraucht ist, entsteht ein blaßgelber Niederschlag, der aus dem sauren Kaliumsalz besteht. Nach weiterem Säurezusatz schäumt die Flüssigkeit unter Kohlendioxydentwicklung heftig auf, und das Phenyloximidotriazolon scheidet sich als rein gelber, feinpulvriger Niederschlag vollständig ab. Man läßt einige Zeit im Dunkeln stehen, saugt ab und wäscht mit wenig Wasser nach.

Zur Gewinnung analysenreiner Substanz wurde der zuerst auf Ton, dann im roten Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Körper aus Äther-Gasolin umkrystallisiert.

In ganz reinem und vor allem absolut trocknem Zustand ist das Produkt etwa eine Woche unverändert haltbar, wenn es vor Licht und Luftzutritt geschützt aufbewahrt wird.

Molekularbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode im Beckmannschen Apparat ausgeführt:

I. Eisessig: 21,56 g; Sbstz.: 0,2272 g; $\Delta = 0{,}255^0$
II. Eisessig: 21,56 g; Sbstz.: 0,5123 g; $\Delta = 0{,}545^0$
III. Ameisensäure: 23,34 g; Sbstz.: 0,1497 g; $\Delta = 0{,}142^0$
IV. Äthylenbromid: 35,45 g; Sbstz.: 0,0879 g; $\Delta = 0{,}094^0$

Ber.: $C_8H_6N_4O_2$ M = 190,2; ber. $(C_8H_6N_4O_2)_2$ M = 380,3

gefunden:	I.	167	
	II.	170	
	III.	128	
	IV.		311

I. Teil.

Salzbildung und Umlagerung des Phenyloximidotriazolons.

Saures Kaliumsalz.

a) 2,2 g Phenyltriazoloncarbonsäuremethylester werden unter 12 ccm heißem Wasser geschmolzen und mit 1,4 g (= 2½ Mol.) festem Ätzkali unter ¼ stündigem Kochen verseift. Die Lösung wird auf 20 ccm verdünnt, mit einer konzentrierten Lösung von 0,9 g (1 Mol.) Kaliumnitrit versetzt und in einer Kältemischung bis zur reichlichen Eisausscheidung abgekühlt. Unter kräftigem Umschütteln gibt man hierauf in kurzen Pausen 20 ccm ²/₁ n. Essigsäure (4 Mol.) hinzu und läßt ohne weitere Kühlung etwa eine Viertelstunde stehen, wobei die Temperatur auf einige Grade über 0 steigen darf. Die Lösung färbt sich rasch violett und scheidet unter Kohlensäureentwicklung einen gelben pulvrigen Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen wird.

b) Weniger rein erhält man das Salz als Zwischenprodukt bei der Darstellung des Phenyloximidotriazolons. (Siehe dort.)

Der Körper bildet kurze, gelbe, mikroskopische Nadeln. Im Schmelzpunktsröhrchen verpufft er je nach der Art des Anheizens zwischen 80° und 100°. Eine größere Menge explodierte bei sehr allmählichem Anheizen im Wasserbad schon bei 75° sehr lebhaft. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt Verpuffung, ebenso Berührung mit einem heißen Gegenstand.

Wasser löst ihn ziemlich schwer mit bräunlich roter Farbe. Alkohol oder Aceton geben eine gelbe Lösung von Phenyloximidotriazolon, während das grüne neutrale Salz zurückbleibt. Diese Spaltung erfolgt erst nach einiger Zeit quantitativ, da das saure Salz zunächst teilweise unverändert in Lösung geht. Äther wirkt ebenso, jedoch viel langsamer. Die entstandene gelbe Lösung hinterläßt beim Verdunsten reines Phenyloximidotriazolon.

Verdünnte Mineralsäuren setzen den Oximidokörper in Freiheit. Die Acetate oder Karbonate der Alkalien liefern die entsprechenden neutralen Salze des Phenyloximidotriazolons.

Das Salz ist sehr wenig haltbar, färbt sich rasch dunkel und ist nach einigen Wochen vollkommen zersetzt. Das lufttrockne Salz wird auch nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure nicht ganz konstant und färbt sich dunkler. Nach 3 Tagen betrug der Gewichtsverlust 6,85 %, berechnet für 1 Mol. Krystallwasser: 5,36 %. Zur Analyse diente die lufttrockne Substanz. Wie bei den folgenden Salzen mußte bei der Alkalibestimmung mit sehr verdünnter Schwefelsäure ganz allmählich eingedampft werden.

0,1933 g Substanz: 40,1 ccm N (14°, 720 mm);
0,2246 g „ 0,0430 g K_2SO_4
$C_{16}H_{11}O_4N_8K + 3H_2O$ Ber. N 23,76, K 8,28
(472,6) Gef. „ 23,38, „ 8,59.
Ber. Verhältnis K : N 1 : 8
Gef. „ 1 : 7,7.

Neutrales Kaliumsalz.

Es entsteht aus dem sauren Salz durch Weglösung des Oximidotriazolons mit organischen Lösungsmitteln, sowie durch Versetzen mit Kaliumkarbonat oder Acetat; aus dem freien Oximidokörper in wäßriger Suspension oder alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat, in alkoholischer Lösung auch mit Kaliumäthylatlösung. Das Natriumsalz geht beim Verreiben mit einer konzentrierten Lösung eines beliebigen Kaliumsalzes ebenfalls in das neutrale Kaliumsalz über.

Zur Darstellung versetzt man eine sehr verdünnte alkoholische Lösung von Phenyloximidotriazolon mit alkoholischer Kaliumacetatlösung. Nach kurzer Zeit fällt ein blaugrüner Niederschlag aus, der nach dem Absaugen mit viel Alkohol gewaschen wird. Unter dem Mikroskop erscheint der Körper als ein Konglomerat blaugrüner, oft gekrümmter, flacher Nadeln. In Wasser ist er mit blauroter Farbe ziemlich leicht löslich. Diese Lösung ist indessen nur wenige Minuten unverändert haltbar und verfärbt sich rasch unter Auftreten von Isonitrilgeruch. In Alkohol ist das Salz fast unlöslich. Beim Erhitzen erfolgt Verpuffung, ebenso mit konzentrierter Schwefelsäure. Verdünnte Mineralsäuren regenerieren den Oximidokörper. Im Vakuum über Schwefelsäure erfolgt keine Gewichtsabnahme.

0,1768 g	Substanz:	39,9 ccm N (18°, 721 mm);
0,1630 g	„	0,0627 g K_2SO_4
$C_8H_5O_2N_4K$	Ber.:	N 24,56, K 17,11
(228,2)	Gef.:	N 24,70, K 17,27.

Natriumsalz.

Es entsteht analog dem neutralen Kaliumsalz aus dem sauren Kaliumsalz oder dem freien Oximidokörper mit Natriumacetat oder -karbonat. Ebenso färbt sich das neutrale Kaliumsalz beim Verreiben mit einer beliebigen konzentrierten Natriumsalzlösung rot unter Bildung des Natriumsalzes. Im Gegensatz zum neutralen Kaliumsalz entsteht es ferner, wenn man die Lösung von Phenyloxytriazolcarbonsäure in Natronlauge mit Natriumnitrit und Essigsäure versetzt, während beim Kaliumsalz unter analogen Bedingungen das gelbe saure Salz entsteht. Eine weitere Bildungsweise ist die Einwirkung von Natriumnitrit auf die wäßrige Lösung der Phenyloxytriazolcarbonsäure unter Kohlendioxydabspaltung, während das in Wasser schwer lösliche Phenyloxytriazol von Natriumnitrit nicht angegriffen wird.

Zur Darstellung versetzt man eine konzentrierte alkoholische Lösung von Phenyloximidotriazolon mit einer ebenfalls

konzentrierten alkoholischen Lösung von Natriumacetat im Überschuß und kühlt stark ab. Aus der dunkelblauroten Flüssigkeit scheidet sich nach kurzem Stehen das Natriumsalz in ziemlich großen hochroten Prismen ab. Nach einstündigem Stehen werden die Krystalle abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Läßt man länger stehen, so verwandeln sich die roten Prismen allmählich in leichte, schwach rötliche, glänzende Blättchen, wobei Stickstoff und geringe Mengen Blausäure entwickelt werden. Der neu gebildete Körper erwies sich als identisch mit dem im II. Teil beschriebenen 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-dihydroglyoxalin-2-carbonsäureanilid. Verwendet man statt des Acetats Natriumäthylat, so verläuft die Reaktion vollkommen gleich.

Das Natriumsalz löst sich ziemlich leicht in Wasser mit blauroter Farbe. Auch Alkohol löst es ziemlich leicht; die Lösung erscheint im auffallenden Licht tief blau, im durchscheinenden rotviolett.

Die hochroten Krystalle verwittern an der Luft rasch, wobei die Farbe in ein mattes Himbeerrot übergeht. Im Vakuumexsiccator erlitt eine Probe, die zwei Stunden an der Luft gelegen hatte, einen Gewichtsverlust von 3,1%, während sich für 1 Mol. Krystallwasser 7,8% berechnen.

Zur Analyse diente das exsiccatortrockne Salz.

0,1351 g Substanz: 31,8 ccm N (11°, 722 mm);
0,2167 g „ 0,0729 g Na_2SO_4
$C_8H_5O_2N_4Na$ Ber.: N 26,41, Na 10,85
(212,2) Gef.: N 26,65, Na 10,91.

Ammonsalz. Es wurde von Dimroth und Taub durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung von Phenyloximidotriazolon dargestellt; es entsteht auch beim Verreiben des Oximidokörpers mit Ammoniumcarbonat oder -acetatlösung.

Silbersalz. Man erhält es durch Umsetzung der Alkalisalze mit Silbernitrat oder durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Oximidokörpers mit konzentrierter wäßriger Silbernitratlösung. Erhitzt man beide Lösungen vor dem

Zusammengießen auf etwa 50°, so fällt es zunächst bräunlich rot aus (die gleiche Farbe zeigt das auf dieselbe Weise bereitete Silbersalz des Phenylmethyloximidopyrazolons), färbt sich beim Abkühlen aber rasch grün. Beim Arbeiten in der Kälte erhält man sofort die grüne Form. Nach dem Waschen mit Alkohol und Äther stellt es ein äußerst feines, lebhaft zeisiggrünes Pulver dar, das beim Erhitzen explodiert und in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

Kupfersalz. Versetzt man die alkoholische Lösung des Oximidokörpers mit Kupferacetatlösung, so fällt das stumpf moosgrüne, nach dem Trocknen ebenfalls explodierende Kupfersalz aus.

Mercurosalz. Auf analoge Weise liefert Mercuronitrat einen im ersten Moment gelben Niederschlag, der sich sehr rasch in zinnoberrote mikroskopische Nadeln verwandelt. Auffallenderweise entsteht das gleiche Salz nach einigem Stehen auch mit Mercurinitrat in prächtigen Nadeln. Daß in dem roten Salz ein Mercurosalz vorliegt, folgt daraus, daß es von Salzsäure in Phenyloximidotriazolon und einen weißen unlöslichen Körper zerlegt wird, der sich als Calomel erwies. (Färbt sich mit Ammoniak schwarz; aus der Lösung in Königswasser fällt Zinnchlorür metallisches Quecksilber.)

Calciumsalz und Baryumsalz werden als blaßrote Niederschläge erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des Oximidokörpers mit den entsprechenden Acetatlösungen versetzt.

Versuche zur Methylierung des Phenyloximidotriazolons.

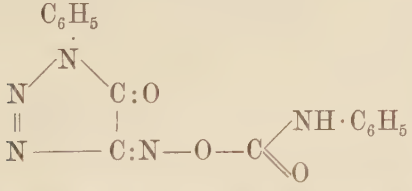
a) Je 1 g Kalium- und Natriumsalz wurden in je 80 ccm Wasser gelöst unter starker Kühlung und mit 0,6 g Dimethylsulfat unter Schütteln und Kühlen in der Kältemischung versetzt. Es treten zunächst hellgelbe Flocken auf, die sich rasch dunkelgrün färben. Auch die Lösung wird blaugrün unter Entwicklung eines intensiven isonitrilähnlichen Geruches.

Die Reaktion verläuft bei beiden Salzen völlig gleich. Die dunkelgrünen Flocken werden abfiltriert, in kaltem Chloroform gelöst und mit Gasolin gefällt. Die Ausbeute ist sehr gering. Eine Stickstoffbestimmung ergab N: 21,24%, während sich für einen Methyläther 27,55% berechnen.

b) Das fein gepulverte Silbersalz wurde mit der berechneten Menge Methyljodid in absolut ätherischer Lösung 24 Stunden lang geschüttelt. Das Silbersalz blieb zum größten Teil unverändert; die Ätherlösung ist gelb gefärbt und scheidet auf Zusatz von Gasolin gelbe Flocken aus, die sich bei 85° dunkel färben und bei 120° unter starkem Aufblähen schmelzen. Die Ausbeute ist ganz minimal und ließ sich auch nicht vermehren, als bei Wasserbadtemperatur am Rückflußkühler gearbeitet wurde.

c) Die alkoholische Lösung des Natriumsalzes wurde mit der berechneten Menge Methyljodid versetzt. Es trat keine Iodnatriumausscheidung ein, und die Lösung entwickelte Stickstoff unter heftigem Isonitrilgeruch.

Phenylcyanatverbindung des Phenyloximidotriazolons.



8 g umkrystallisiertes Phenyloximidotriazolon werden in 100 ccm trocknem Äther gelöst und 5 g (1 Mol.) Phenylcyanat zugegeben. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung orangegelber Nädelchen, die nach einigen Stunden beendet ist. Außerdem haben sich geringe Mengen Diphenylharnstoff in großen Prismen gebildet. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Rohprodukt, das frei von Diphenylharnstoff erhalten werden kann, wenn man die nach kurzer Zeit gebildeten Krystalle absaugt, ehe noch alles ausgeschieden ist, schmilzt bei 110°

unter heftigem Schäumen. Das aus heißem Chloroform umkrystallisierte Produkt zeigt niedrigere und stark schwankende Schmelzpunkte, zwischen 101° und 106°. Auch eine durch Lösen in kaltem Epichlorhydrin und Ausfällen mit Ligroin erhaltene Portion schmolz niedriger (103°). Beim Umkrystallisieren tritt jedesmal starker Isonitrilgeruch auf.

Die Schwierigkeit des Umkrystallisierens kommt in den Analysenresultaten zum Ausdruck, die nicht völlig befriedigend sind, aber doch an der Zusammensetzung der Substanz keinen Zweifel lassen. Substanz I ist einmal, II zweimal aus Chloroform umkrystallisiert, III aus Epichlorhydrin mit Ligroin gefällt, IV ist das frei von Diphenylharnstoff erhaltene Rohprodukt.

I. 0,1623 g Substanz: 32,1 ccm N (18,5°, 715 mm);
II. 0,2102 g „ 41,3 ccm N (19,5°, 718 mm);
III. 0,2532 g „ 49,8 ccm N (18,5°, 719 mm);
IV. 0,1637 g „ 32,2 ccm N (17°, 716 mm);
„ 0,1566 g „ 0,3302 g CO_2, 0,0560 g H_2O.

$C_{15}H_{11}O_3N_5$ Ber.: C 58,19, H 3,59, N 22,65
Gef.: C 57,51, H 3,97, N 21,80; 21,67;
(309,2) 21,75; 21,81.

Beim Schmelzen oder auch beim Kochen in Xylollösung entwickelt die Phenylcyanatverbindung stürmisch Stickstoff. Es werden hierbei 2 Atome Stickstoff abgespalten.

0,1970 g Substanz, in 30 ccm Xylol gelöst und bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht, gaben 16,5 ccm N (18°, 716 mm)

$C_{15}H_{11}O_3N_5$ Ber. für N_2: 9,06%
Gef. N : 9,25%.

Aus der hinterbleibenden Xylollösung konnte kein krystallisierter Körper isoliert werden.

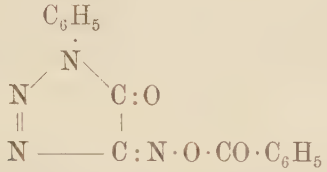
Spaltung der Phenylcyanatverbindung durch alkoholisches Kaliumacetat.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Phenylcyanatproduktes mit alkoholischer Kaliumacetatlösung fällt

sofort das charakteristische Kaliumsalz des Phenyloximidotriazolons als blaugrüner Niederschlag aus. Mineralsäuren setzen daraus den reinen Oximidokörper in Freiheit, der alle ihm zukommenden Reaktionen zeigt. Die Mutterlauge wird eingedampft, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleiben braune Öltropfen, die mit Gasolin ausgekocht werden. Beim langsamen Verdunsten der Gasolinlösung entstehen glänzende farblose Prismen von Phenylurethan. Smp. 50°.

Mit 5. n Natronlauge versetzt wird das Phenylcyanatprodukt momentan verseift unter Abscheidung des roten Phenyloximidotriazolonnatriums.

Phenyl-benzoyloximido-triazolon.



Ein Benzoylierungsversuch über das Natriumsalz nach Baumann-Schotten verlief negativ; es trat Gasentwicklung und Zersetzung ein.

Zur Darstellung werden 6 g völlig trocknes Silbersalz mit 100 ccm wasserfreiem Äther und 3 g (1 Mol.) Benzoylchlorid versetzt und geschüttelt. Die Reaktion beginnt nach wenigen Minuten unter Erwärmung, sodaß man zu Beginn etwas kühlen muß. Nach zweistündigem Schütteln ist das Silbersalz völlig verschwunden. Der gebildete hellgelbe pulvrige Niederschlag von Benzoylprodukt und Chlorsilber wird nach dem Absaugen mit wenig Äther gewaschen und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der filtrierten Alkohollösung scheidet sich das Produkt in roten Nadeln aus. Ein längeres Erwärmen der Lösung ist zu vermeiden, da unter Bildung von Benzoesäureester Zersetzung eintritt und die Ausbeute stark beeinträchtigt wird. Aus demselben Grunde empfiehlt es sich nicht, größere Mengen Silbersalz auf einmal

zu verarbeiten. Im günstigsten Falle erhält man etwa 70% der Theorie.

Läßt man den Körper aus seiner heißen konzentrierten Lösung in Alkohol oder Ligroin in der Wärme auskrystallisieren, so erhält man ihn in langen, roten, glänzenden Nadeln, während bei niederer Temperatur hellgelbe, zu Warzen vereinigte, mikroskopische Nädelchen ausfallen. Die Reindarstellung der gelben Form gelingt am besten durch rasches Abkühlen der Ligroinlösung.

Eine kleine Menge der gelben Modifikation wurde 24 Stunden lang in einem zugeschmolzenen Röhrchen auf 60—65° erhitzt, wobei sie zum größten Teil in die roten Nadeln der roten Form überging.

Um die umgekehrte Umlagerung zu bewirken, wurden zirka 0,1 g der roten Form mit Alkohol benetzt und mit einer Spur der gelben geimpft. Nach 3 Tagen war fast die ganze Masse gelb. Bei längerem Stehen erfolgt Zersetzung unter Entfärbung und völliger Lösung.

Beide Modifikationen schmelzen bei 132—133° unter beginnender Gasentwicklung, die bei 135° heftig wird. Wenige Grade unter dem Schmelzpunkt färbt sich die gelbe Form allmählich rot. Beide Formen sind sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und ziemlich schwer in Ligroin und Äther. Die Lösungen beider Modifikationen sind gelb, bei steigender Konzentration mehr orange. Doch löst sich die rote Form in kaltem Chloroform im ersten Moment mit roter Farbe auf.

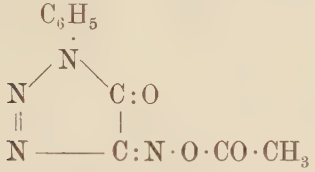
Je 0,04 g beider Modifikationen wurden genau abgewogen und in je 5 ccm Chloroform, das in einer Kältemischung abgekühlt war, gelöst. Die Lösung der gelben Form ist von Anfang an gelb, die der roten im ersten Augenblick blutrot, wird aber im Verlauf einer halben Sekunde ebenfalls gelb. Beide Lösungen sind dann nicht mehr voneinander zu unterscheiden.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen beide Modifikationen keinen Unterschied. Alkoholische Kaliumacetat-

lösung wirkt nicht ein. Mit Natronlauge oder Natriumäthylatlösung erleiden beide Formen die weiter unten beschriebene Aufspaltung.

0,2149 g Substanz: 38,1 ccm N (20°, 711 mm)
0,2597 g „ 0,5829 g CO_2, 0,0771 g H_2O
$C_{15}H_{10}O_3N_4$ Ber.: C 61,18, H 3,40, N 19,11
(294,2) Gef.: C 61,21, H 3,38, N 19,32.

Phenyl-acetyloximido-triazolon.



3 g Silbersalz werden mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid in 30 ccm Äther versetzt und geschüttelt. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Nach dem Absaugen wird das Gemisch von Chlorsilber und Acetylkörper mit viel Ligroin ausgekocht. Beim Erkalten der filtrierten Lösung erhält man die Verbindung in kleinen gelben Warzen, die mit größeren roten Krystallen vermischt sind. Die heiße Lösung entwickelt Isonitril. Fast frei von der roten Form erhält man den Körper durch Lösen in Benzol und allmählichen Zusatz von Petroläther. Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Äther und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 97—98°. Beim Aufbewahren erleidet er allmähliche Zersetzung unter Freiwerden von Essigsäure.

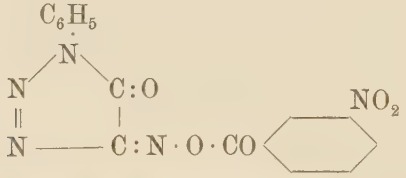
Natronlauge löst den Acetylkörper auf unter Ausscheidung spärlicher Flocken, die in Wasser unlöslich, in Äther leicht löslich sind. Die alkalische Lösung liefert beim Ansäuern unter intensivem Isonitrilgeruch braune Flocken, die leicht in Äther gehen und beim Eindunsten als Harz zurückbleiben.

Kaliumacetat spaltet den Acetylkörper analog der Phenylcyanatverbindung unter Bildung des grünen Phenyloximido-

triazolonkaliums. Ebenso entsteht mit Natriumäthylat das rote Natriumsalz.

0,1101 g Substanz: 23,5 ccm N (16°, 725 mm)
$C_{10}H_8O_3N_4$. Ber.: N 24,18
(232,2) Gef.: N 24,15.

Phenyl- m. nitrobenzoyloximido-triazolon.



2 g Silbersalz werden mit einer Lösung der äquivalenten Menge m. Nitrobenzoylchlorid in 30 ccm absolutem Äther versetzt und unter zeitweiligem Schütteln mehrere Stunden stehen lassen. Das braungelbe Reaktionsprodukt wird nach dem Absaugen mit Benzol ausgekocht. Die filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten goldgelbe wollige Nädelchen ab, die völlig frei von roten Bestandteilen sind. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt der Körper konstant bei 153°. Er löst sich leicht in Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Gegen Natronlauge und Natriumäthylatlösung verhält er sich genau wie der Benzoylkörper.

0,1621 g Substanz: 29,7 ccm N (17°, 724 mm)
$C_{15}H_9O_5N_5$. Ber.: N 20,69
(339,3) Gef.: N 20,55.

Spaltung des Phenyl-benzoyloximido-triazolons in Benzoesäure und Phenyltetrazolcarbonsäure.

2 g feingepulvertes Benzoylprodukt werden unter gutem Schütteln in kleinen Portionen in 20 ccm auf — 10° abgekühlte 5 n. Natronlauge eingetragen. Unterläßt man die Kühlung, so tritt heftige Gasentwicklung und starker Isonitrilgeruch auf. Der Benzoylkörper verschwindet allmählich, und

es erscheinen heller gefärbte Flocken, die sich rasch vermehren. Ist alles eingetragen, so hebt man die Kühlung auf und läßt eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die ganze Masse erstarrt zu einem hellgelben dicken Brei von Phenyltetrazolkarbonsaurem Natrium, während das Natriumbenzoat in der alkalischen Mutterlauge bleibt. Man saugt ab und streicht auf Ton. Das Natriumsalz läßt sich aus Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge umkrystallisieren. Es bildet farblose, anscheinend rhombische Krystalle und ist völlig identisch mit einem aus Phenyltetrazolcarbonsäure durch Eindampfen mit der berechneten Menge Natronlauge gewonnenen Produkt.

Zur Darstellung der freien Säure wird das Salz in wenig Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die ausfallende, fast farblose Säure wird zur Entfernung einer geringen Beimengung von Benzoesäure in der Kälte mit Petroläther digeriert und sodann aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Sie bildet sehr feine farblose, seideglänzende Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und, im Vakuum über Schwefelsäure entwässert, bei 138° schmelzen. Bladin[1]) und Wedekind[2]) fanden den Schmelzpunkt bei 137—138°. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Die Eigenschaften der Säure stimmen völlig mit den in der Literatur angegebenen überein. Charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit in Äther und die Bildung eines blaugrünen verpuffenden Kupfersalzes, das in schönen rhombischen Tafeln krystallisiert. Unter heißem Wasser schmilzt die Säure zu einem farblosen Öl.

0,2556 g Sbst. verloren im Vakuum über H_2SO_4
0,0218 g H_2O;
0,1910 g Sbst. (entwässert): 0,3544 g CO_2, 0,0581 g H_2O
0,1890 g Sbst. „ : 50,6 ccm N (18°, 716 mm)

$C_8H_2O_6N_4 \cdot H_2O$ Ber.: H_2O 8,65
208,2 Gef.: „ 8,53

[1]) Ber. 18, 2908 (1885).
[2]) Ber. 31, 942 (1898).

$C_8H_6O_2N_4$	Ber: C 50,47, H 3,17, N 29,53
(190,2)	Gef.: „ 50,60, „ 3,40, „ 29,59

Benzoesäure. Die alkalische Mutterlauge des abgesaugten Phenyltetrazolcarbonsauren Natriums gibt beim Ansäuern Benzoesäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt zeigt (121,5°).

Anmerkung. Verwendet man zur Spaltung Natriumäthylatlösung, so entsteht ebenfalls schon in der Kälte fast momentan das tetrazolcarbonsaure Natrium.

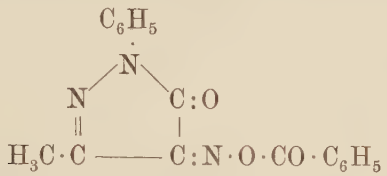
Phenyltetrazol.

Völlig entwässerte Phenyltetrazolcarbonsäure wurde im Paraffinbad auf 140—155° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung aufhörte. Das zurückbleibende braune Öl wurde mit Äther aufgenommen, die filtrierte Ätherlösung eingedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei das Phenyltetrazol als nahezu farbloses Öl überging. Das Destillat wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Es hinterblieb ein hellgelbes Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und in seinen Eigenschaften den Angaben von Bladin und Wedekind durchaus entsprach.

Versuch einer Beckmannschen Umlagerung des Phenyloximidotriazolons.

3 gr umkrystallisiertes Phenyloximidotriazolon wurden in 30 gr vollkommen wasserfreies Pyridin eingetragen, wobei sich eine graugrüne Pyridinverbindung bildete, die sich nicht löste. Die stark abgekühlte Mischung wurde hierauf mit 3 g Benzolsulfochlorid versetzt, wobei unter Erwärmung und Gasentwicklung eine rotbraune Lösung entstand. Beim Eintragen in mit Eis versetzte verdünnte Schwefelsäure entwickelte sich stürmisch Stickstoff unter Ausscheidung brauner Flocken, die sich auch nach dem Absaugen unter Isonitrilbildung und starkem Aufblähen weiter zersetzten.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyloximido-5-pyrazolon.



Phenylmethylpyrazolon wurde nach Knorr[1]) nitrosiert und aus dem gereinigten Oximidokörper das Silbersalz dargestellt, das zweckmäßig nicht nach Knorr über das Ammonsalz, sondern direkt durch Versetzen der heißen alkoholischen Lösung des Oximidokörpers mit der berechneten Menge wäßriger Silbernitratlösung erhalten wird.

Die Benzoylierung erfolgt wie in der Triazolonreihe durch Schütteln des Silbersalzes mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in absolut ätherischer Lösung und ist nach einer Stunde beendet. Der entstandene gelbe Schlamm wird nach dem Absaugen mit Aceton ausgekocht; die Lösung liefert beim Erkalten das Benzoylprodukt in orangefarbenen Nädelchen. Die Mutterlauge gibt beim Ausspritzen mit Wasser noch eine reichliche Fällung. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schmilzt der Körper bei 169—170°. Er ist in warmem Aceton leicht, in Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich.

0,1473 g Sbst.: 18,2 ccm N (19°, 720 mm)
$C_{17}H_{13}O_3N_3$ Ber.: N 13,71
(307,2) Gef.: „ 13,68

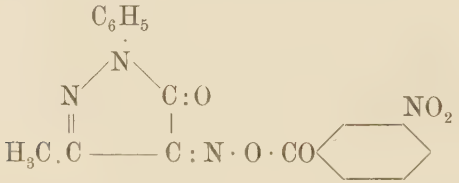
Alkalische Spaltung. Mit Natronlauge tritt in der Kälte keine Reaktion ein. Beim Erwärmen mit Natriumäthylatlösung erfolgt Verseifung. 1 g Benzoylprodukt wird in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,1 g (1 Mol.) metallischem Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol versetzt. Beim Stehen tritt starker Geruch nach Benzoesäureester auf; die rot gefärbte Lösung bleibt klar.

[1]) Ann. 238, 185.

Nach dreistündigem Kochen am Rückflußkühler scheiden sich farblose krystallinische Massen aus, die sich beim Erkalten noch vermehren. Nach dem Absaugen werden sie in wenig Wasser gelöst. Beim Ansäuern fällt Benzoesäure in fast farblosen Flocken aus, die umkrystallisiert den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Die alkoholische Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft. Der mit Wasser versetzte Rückstand liefert beim Ansäuern braune Flocken, die aus stark verunreinigtem Phenylmethyloximidopyrazolon bestehen. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen, doch konnte der richtige Schmelzpunkt auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht erreicht werden.

1-Phenyl-3-methyl-4-m.-nitrobenzoyloximido-5-pyrazolon.



Die Darstellung geschah wieder durch Schütteln des Silbersalzes mit m. Nitrobenzoylchlorid in Ätherlösung. Nach zwei Stunden ist die Reaktion beendet. Man kocht das Produkt mit Toluol aus und krystallisiert nochmals aus Toluol um. Der Körper bildet rote, wollige Nadeln, die bei 194° schmelzen und sich leicht in heißem Toluol, schwer in Benzol, Alkohol und Äther lösen.

0,1252 g Sbst.: 17,6 ccm N (16°, 725 mm)
$C_{17}H_{12}O_5N_4$ Ber.: N 15,94
(352,3) Gef.: „ 15,84

Alkalische Spaltung. Kalte Natronlauge wirkt auf das Nitrobenzoylprodukt nicht ein. Beim Erwärmen entstehen braune ätherlösliche Flocken. Beim Erwärmen mit Natriumäthylatlösung scheiden sich geringe Mengen eines gelben amorphen Körpers aus. Aus der mit Wasser ver-

dünnten Mutterlauge fällt Salzsäure gelbe Flocken, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig als Phenylmethyl-oximidopyrazolon erweisen.

Versuche einer Beckmannschen Umlagerung des Phenyl-methyl-oximido-pyrazolons.

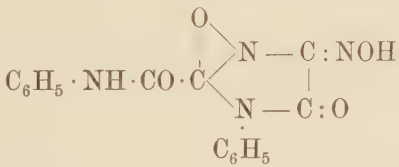
a) Der Oximidokörper wurde in wasserfreiem Äther gelöst und ein Überschuß von Phosphorpentachlorid zugegeben. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Ätherlösung mit viel Eiswasser durchgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterblieben braune neutrale Schmieren, aus welchem kein krystallisierter Körper isoliert werden konnte. Analog verlief ein Versuch in siedender Benzollösung.

b) Das Natriumsalz des Oximidopyrazolons wurde im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 245° erfolgte Schmelzung unter Dunkelfärbung. Es resultierte eine glänzende grauschwarze Masse, die sich in Wasser mit intensiv weinroter Farbe löste. Säuren fällten eine bräunliche Substanz, die sich in Alkalien wieder mit derselben roten Farbe löste.

II. Teil.

Aufspaltung des Phenyloximidotriazolons.

1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-2,3-endoxy-tetra-hydro-glyoxalin-2-carbonsäureanilid.



Zur Darstellung nach der Vorschrift von Dimroth und Taub ist es wichtig, von ganz reinem, frisch dargestelltem Phenyloximidotriazolon auszugehen. Vor allem ist völlige Abwesenheit von Salzsäure erforderlich.

30 g Phenyloximidotriazolon werden in der Kälte in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und nach dem Filtrieren am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten

tritt lebhafte Reaktion ein. Unter Selbsterwärmung und stürmischer Stickstoffentwicklung scheidet sich das Reaktionsprodukt in glänzenden Blättchen aus. Man läßt bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf dem warmen Wasserbad stehen und filtriert nach völligem Erkalten ab. Zur Reinigung wird der Körper in der Kälte mit Aceton durchgeschüttelt und ist dann nahezu analysenrein. Zum Umkrystallisieren empfiehlt sich Eisessig, worin der in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Körper relativ leicht löslich ist. Die Ausbeute beträgt 16 gr.

Der Beschreibung des Produktes ist nachzutragen, daß es deutliche saure Eigenschaften besitzt. Die alkoholische Lösung rötet feuchtes Lakmuspapier.

Alkalische Aufspaltung des Phenyl-oximido-oxo-endoxy-tetrahydroglyoxalincarbonsäureanilids.

a) Oxanilhydroxamsäureanilid.

$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(:NOH)NH \cdot C_6H_6$

10 g des Endoxyglyoxalinderivates werden fein gepulvert und mit dem dreifachen der berechneten Menge verdünnter Natronlauge (10 %) versetzt. Nach kurzer Zeit erfolgt fast völlige Lösung unter starkem Isonitrilgeruch. Man filtriert von einer geringen Menge farbloser Flocken (Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid) ab und säuert mit verdünnter Essigsäure an, wobei eine Erwärmung zu vermeiden ist. Das ausfallende Oxanilhydroxamsäureanilid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der Beschreibung des Körpers, der von Dimroth und Taub auch durch Synthese aus Oxanilhydroxamsäurechlorid und Anilin erhalten wurde, ist nachzutragen, daß er auch aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann. Er zeigt ferner die typischen Anilidoximreaktionen, gibt in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv grünschwarze Färbung, mit Kupferacetat ein dunkelgrünes schleimiges Kupfersalz.

b) Oxalomonohydroxamsaures Natrium.

$NaO \cdot OC—C(:NOH)OH$

Das essigsaure Filtrat wird mit Kupferacetatlösung versetzt, bis keine weitere Fällung mehr eintritt. Das entstandene schmutzig grüne, schleimige Kupfersalz wird filtriert und ausgewaschen, wobei man sich zweckmäßig eines großen glatten Filters bedient. Man wäscht solange aus, bis das Kupfersalz unter Bildung einer grünen kolloidalen Lösung mit dem Waschwasser durch das Filter geht, spült den Filterinhalt mit wenig Wasser in ein Becherglas und leitet unter häufigem Umrühren Schwefelwasserstoff ein, bis alles Kupfer als Sulfid ausgeschieden ist. Die filtrierte Lösung wird durch Einleiten von Wasserstoff vom Schwefelwasserstoff befreit und im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und allmählich mit Alkohol versetzt, wobei sich das Mononatriumsalz der Oxalomonohydroxamsäure in farblosen flachen Nädelchen ausscheidet. Zur Analyse wurde der Körper auf dieselbe Weise nochmals umkrystallisiert. Aus 10 g des Endoxy-glyoxalinderivates wurden so 0,9 g entsprechend 24% der Theorie reines Natriumsalz erhalten.

Das Salz löst sich spielend leicht in Wasser. In organischen Solventien ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und gibt mit Eisenchlorid eine intensive braunstichige Rotfärbung, mit Kupferacetat das oben beschriebene schmutzig grüne Kupfersalz. Die Acetate von Blei und Baryum geben farblose schleimige Niederschläge. Beim Erhitzen verpufft das Salz schwach. Der Zersetzungspunkt liegt über 200°. Es enthält kein Krystallwasser.

0,1724 g Sbst.: 0,1177 g CO_2, 0,0312 g H_2O
0,1228 g Sbst.: 12,0 ccm N (15°, 717 mm)
0,1401 g Sbst.: 0,0781 g Na_2SO_4

$C_2H_2O_4NNa$ (127,1) Ber.: C 18,88, H 1,60, N 18,13, Na 11,05
Gef.: „ 18,62, „ 2,01, „ 18,08, „ 10,93

Oxalodihydroxamsäure.

$$\begin{matrix} HON: \\ HO \end{matrix} C—C \begin{matrix} :NOH \\ OH \end{matrix}$$

Nach der von Lossen, Behrend und Schäfer[1]) für oxalomonohydroxamsaures Natrium gegebenen Vorschrift wurde eine Lösung von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat mit 2 Mol. alkoholischem Kali versetzt und vom ausfallenden Chlorkalium abfiltriert. Hierauf wurde 1 Mol. Oxalsäureäthylester und die für ein Mononatriumsalz berechnete Menge Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung zugefügt. Der ausfallende farblose, flockige Niederschlag wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

Krystallisiert konnte der Körper nicht erhalten werden. Über der Flamme erhitzt explodiert er heftig, auch Salpetersäure bewirkt explosionsartige Zersetzung. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch und gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung, die sich von der des Oxalomonohydroxamsauren Natriums durch die blaue Nüance scharf unterscheidet.

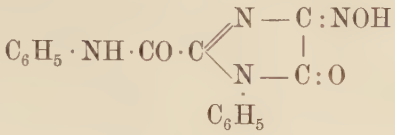
Zur Darstellung der freien Säure wurde durch Zugabe von Bleiacetat das flockige Bleisalz dargestellt, sehr sorgfältig ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Lösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuum die Oxalodihydroxamsäure, die aus heißem Wasser in mikroskopischen Prismen auskrystallisiert und in allen Eigenschaften den Angaben von Lossen[2]) und Hantzsch[3]) entspricht. Beim Erhitzen erfolgt lebhafte Verpuffung. Der Zersetzungspunkt wurde bei 165° gefunden, während Hantzsch 166° angibt. Selbstredend kann die Säure aus dem Natriumsalz nach den Angaben von Hantzsch direkt durch Salzsäure in Freiheit gesetzt werden.

---

[1]) Ber. 27, 1108 (1894).
[2]) Ann. 150, 314 (1869).
[3]) Ber. 27, 801 (1894).

0,1541 g Sbst.: 32,0 ccm N (15°, 719 mm)
$C_2H_4O_4N_2$ Ber. N 23,38
(120,1) Gef. „ 23,29
Für Oxalomonohydroxamsäure berechnet sich
$C_2H_3O_4N$ N 13,35 %

1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-dihydroglyoxalin-2-carbonsäureanilid.



Dimroth und Taub erhielten diesen Körper durch Reduktion des Endoxy-derivates mit alkoholischer Salzsäure oder Phenylhydrazin. In ersterem Fall tritt nach neuerer Beobachtung starker Geruch nach Acetaldehyd auf.

Seine Entstehung wurde außerdem bei folgenden Reaktionen beobachtet:

1. Man löst Phenyloximidotriazolon in Methylalkohol, versetzt mit wenig konzentrierter Salzsäure und erwärmt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich der Körper in rötlichgrauen, glänzenden Blättchen aus. Die Reaktion entspricht vollkommen der Bildung des Endoxyderivates, das auch hier zunächst entstehen dürfte, unter dem Einfluß der Salzsäure aber sofort reduziert wird.

2. Das saure Kaliumsalz des Phenyloximidotriazolons wird mit wenig Alkohol übergossen und erwärmt. Zunächst erfolgt Spaltung in freien Oximidokörper und neutrales Kaliumsalz. Beim Erhitzen geht auch dieses in Lösung, und unter Stickstoffentwicklung fällt das Dihydroglyoxalin aus. Die Ausbeute ist schlecht.

3. Läßt man das neutrale Natriumsalz des Phenyloximidotriazolons unter alkoholischer Natriumacetatlösung stehen, so wandelt es sich allmählich in leichte, schwach rötliche Blättchen um, die ebenfalls aus dem Glyoxalinderivat

bestehen. Hier beträgt die Ausbeute 60%. Natriumäthylatlösung hat dieselbe Wirkung.

In quantitativer Ausbeute erhält man den Körper durch Reduktion der Endoxyverbindung mit Zinnchlorür. Das fein gepulverte Produkt wird in wenig Eisessig aufgeschlemmt und mit dem Vierfachen der berechneten Menge Zinnchlorür, das durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Eisessig gelöst wurde, versetzt. Zunächst erfolgt teilweise Lösung. Dann beginnt die Ausscheidung silberweißer Blättchen, während das grünlichweiße Ausgangsmaterial rasch verschwindet. Nach einer Stunde saugt man ab und fällt die Mutterlauge mit Wasser, wobei noch eine reichliche Menge gewonnen wird. Der durch Waschen mit verdünnter Salzsäure völlig von Zinn befreite Körper wird aus viel Alkohol umkrystallisiert. Er bildet silberweiße längliche Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 237° schmelzen. Dimroth und Taub fanden den Schmelzpunkt bei 239°.

Die Verbindung löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und fällt beim Ansäuern unverändert aus. Dies ist eine gute Reinigungsmethode.

Aufspaltung des Phenyl-oximido-oxo-dihydroglyoxalincarbonsäureanilids durch methylalkoholisches Kali.

a) Oxanilsäure.

3 g (1 Mol.) des Körpers werden mit 25 ccm Methylalkohol übergossen, eine Lösung von 1,2 g (2 Mol) Ätzkali in 25 ccm Methylalkohol hinzugefügt und die Mischung 12 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Die Krystalle gehen rasch in Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich rot und es krystallisieren rötliche Krusten aus, die sich beim Erkalten noch vermehren und aus dem Kaliumsalz der Oxanilsäure bestehen. Man erhält 1,5 g entsprechend 79% der Theorie an rohem Salz. Die Krystalle werden nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Holzgeist in Wasser gelöst. Hierauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und äthert etwa achtmal aus. Die vereinigten Ätherauszüge hinterlassen

nach dem Verdampfen des Äthers die noch etwas gefärbte Oxanilsäure, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle in farblosen Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt (149—150°) erhalten wird. Der Vergleich mit einem Kontrollpräparat und die Analyse ergab die Identität.

0,2106 g Sbst.: 15.9 ccm N (19°, 716 mm);
0,1478 g Sbst.: 0,3132 g CO_2, 0,0582 g H_2O.
$C_8H_7O_3N$ Ber.: C 58,14, H 4,27, N 8,50
(165,1) Gef.: „ 57,79, „ 4,41, „ 8,32

b) Oxanilhydroxamsäureamid.

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(=NOH)NH_2$$

Die Mutterlauge vom ausgeschiedenen oxanilsauren Kalium wird zur Trockne eingedampft, der braune schmierige Rückstand in Äther aufgenommen und filtriert, wobei noch eine geringe Menge von oxanilsaurem Kalium ungelöst blieb. Der nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende braune Sirup wird beim Anreiben mit kaltem Benzol fest und filtrierbar. Die erhaltene körnige Masse wird aus wenig Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und bildet silberweiße, glänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop genau rechtwinklige Form zeigen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 142°. Der Körper erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem unten beschriebenen synthetischen Produkt.

Synthese des Oxanilhydroxamsäureamids.

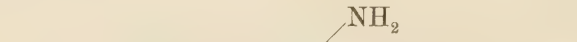
100 ccm Äther werden mit Wasser durchgeschüttelt und und bei 0° mit Ammoniak gesättigt. Dann läßt man eine Lösung von 7 g Oxanilhydroxamsäurechlorid (nach der Vorschrift von Dimroth und Taub aus Phenyloximidotriazolon und rauchender Salzsäure dargestellt) in wenig Äther unter

andauerndem Einleiten von Ammoniak in langsamem Tempo zufließen. Die Ausscheidung von Chlorammon beginnt sofort. Nach einstündigem Stehen wird vom Chlorammon abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und der Äther abdestilliert. Der Rückstand besteht aus fast reinem Oxanilhydroxamsäureamid, das durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol oder Wasser analysenrein in silberweißen Blättchen vom Schmelzpunkt 142—143° erhalten wird. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Körper löst sich leicht in Säuren und Alkalien, ebenso in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol und Wasser. Die wäßrige oder alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv braunrote Färbung, mit Kupferacetat ein dunkelgrünes Kupfersalz. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels reduziert.

0,1698 g Sbst.: 0,3360 g CO_2, 0,0785 g H_2O;
0,1449 g Sbst.: 0,2844 g CO_2, 0,0686 g H_2O;
0,1224 g Sbst.: 25,5 ccm N (15°, 724 mm)

$C_8H_9O_2N_3$ (179,1) Ber.: C 53,59, H 5,06, N 23,51
Gef.: „ 53,54, „ 5,26, „ 23,53
„ 53,96, „ 5,17

Phenylcyanatverbindung des Oxanilhydroxamsäureamids.



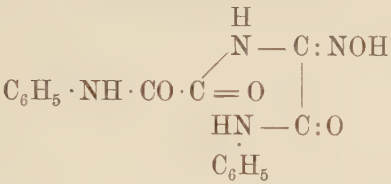
Zu einer Lösung von Oxanilhydroxamsäureamid in wasserfreiem Äther wird die gleiche Menge Phenylcyanat zugegeben. Nach zweistündigem Stehenlassen wird mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf sich das Reaktionsprodukt in körnigen Krystallen ausscheidet. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in farblosen, glänzenden Täfelchen, die bei 175° schmelzen. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Synthese des 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-dihydroglyoxalin-2-carbonsäureanilids.

a) Oxanilsäurechlorid.

Wasserfreie Oxanilsäure wird nach der Vorschrift von Aschan[1]) mit Phosphorpentachlorid erhitzt und das Reaktionsprodukt aus Petroläther umkrystallisiert. Der Körper schmilzt, wie Aschan angibt, bei 82°. Er ist äußerst hygroskopisch und mußte sofort weiter verarbeitet werden.

b) Zwischenprodukt.



3,6 g Oxanilsäurechlorid und 3,5 g Oxanilhydroxamsäureamid werden in je 30 ccm Äther gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Die Ausscheidung des Reaktionsproduktes beginnt sofort und ist nach zweistündigem Stehen beendet. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Äther gewaschen und aus viel Alkohol umkrystallisiert.

Die Reaktion verläuft nicht quantitativ. Es haben sich 3,5 g (60% der Theorie) des gesuchten Körpers gebildet. Der Rest der Ausgangsmaterialien bleibt unverändert und kann aus der ätherischen Mutterlauge zurückgewonnen werden. Das Oxanilsäurechlorid wurde hierbei mit Ammoniak in Phenyloxamid übergeführt und als solches nachgewiesen. (Schmelzpunkt 224°.)

Das Zwischenprodukt bildet lange, farblose Nadeln oder rhombische Blättchen und schmilzt unscharf bei 181 bis 183°. Schon einige Grade darunter beginnt die Wasserabspaltung und wird bei 185° stürmisch. Über 200° erhitzt wird der Röhrcheninhalt wieder fest und schmilzt von neuem bei etwa 210°.

[1]) Ber. 23, 1823 (1890).

Der Körper ist unlöslich in Säuren, löst sich aber in Alkalien. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion.

Nach den Resultaten der Analyse scheint die Substanz noch nicht völlig rein zu sein, doch war dies für die Zwecke der Synthese ohne Belang. Die Verunreinigung dürfte in einer Beimengung von Oxanilid bestehen, das, wie Aschan[1]) fand, sehr leicht aus Oxanilsäurechlorid und wenig Wasser entsteht und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse besitzt, sodaß eine Trennung durch Umkrystallisieren nicht möglich ist.

0,1137 g Sbst.: 0,2347 g CO_2, 0,0495 g H_2O;
0,1041 g Sbst.: 15,5 ccm N (15°, 724 mm);
0,1270 g Sbst.: 19,1 ccm N (15°, 710 mm);
0,1521 g Sbst.: 22,8 ccm „ (19°, 728 mm),
$C_{16}H_{14}O_4N_4$ Ber.: C 58,85, H 4,36, N 17,21
(336,27) Gef.: „ 56,38, „ 4,87, „ 16,81
„ 16,79
„ 16,65

c) 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-dihydroglyoxalin-2-carbonsäureanilid.

4 g umkrystallisiertes Zwischenprodukt werden im Ölbad auf 180° erhitzt. Nach wenigen Minuten schmelzen die Krystalle zusammen und unter lebhaftem Schäumen beginnt die Wasserabspaltung, wobei starker Geruch nach Isonitril und Blausäure auftritt. Wenn die Wasserdampfentwicklung nachgelassen hat, steigert man die Temperatur noch zehn Minuten lang auf 190°, wobei die Schmelze wieder erstarrt. Nach dem Erkalten wird die braune Masse fein gepulvert und mehrmals mit kalter zweiprozentiger Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern der vereinigten Auszüge fällt das Produkt völlig farblos aus und schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren wie das durch Reduktion des Endoxykörpers erhaltene bei 237°. Denselben Schmelzpunkt zeigte die Mischprobe.

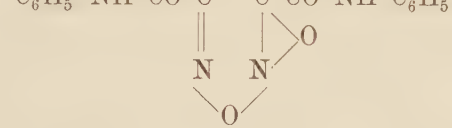
[1]) Ber. 23, 1824 (1890).

Erhalten wurden 1,5 g an reinem Produkt, entsprechend 41 % der Theorie.

0,1120 g Sbst.: 18,0 ccm N (13°, 725 mm)
$C_{16}H_{12}O_3N_4$ Ber.: N 18,22
(308,2) Gef.: „ 18,30

Der in Natronlauge unlösliche Teil der Schmelze erwies sich als Oxanilid. Er krystallisiert aus viel Alkohol mit etwas Tierkohle in farblosen Schuppen und schmilzt bei 249°. Ein umkrystallisiertes Kontrollpräparat schmolz bei 248°, die Mischprobe bei 249°. Erhalten wurden 0,3 g.

Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid.



Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von Dimroth und Taub.

30 g frisch dargestelltes Phenyloximidotriazolon werden auf dem Wasserbad mit der zehnfachen Menge 10%iger Schwefelsäure erwärmt, bis sich nach dem Aufhören der Stickstoffentwicklung ein gelblicher, pulveriger Niederschlag gebildet hat. Man filtriert heiß ab, wäscht bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit heißem Wasser aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Der Körper bildet derbe, farblose Prismen, die bei 187° schmelzen.

Dimroth und Taub erhielten die Verbindung auch aus Oxanilhydroxamsäurechlorid durch Kochen mit Natriumacetatlösung.

Auf analoge Weise erhielt ich den Körper beim Versetzen einer Ätherlösung von Oxanilhydroxamsäurechlorid mit ätherischem Ammoniak. Es scheidet sich Chlorammon ab, mit dem zugleich das in Äther schwerlösliche Glyoximperoxyd ausfällt. Beim Verdampfen der Ätherlösung bleiben kleine Mengen unverändertes Chlorid zurück, dagegen keine Spur

von Oxanilhydroxamsäureamid, das dagegen quantitativ sich bildet, wenn Ammoniak von Anfang an im großen Überschuß ist. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit viel Benzol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisiert der Körper in farblosen Nadeln aus, die durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Analyse als Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid erkannt wurden.

0,2191 g Substanz: 33,3 ccm N (14°, 717 mm)
$C_{16}H_{12}O_4N_4$ Ber.: N 17,32
(328,2) Gef.: N 17,18.

Versuch zur Synthese des Glyoximperoxyddicarbonsäureanilids: Diphenylharnstoff.

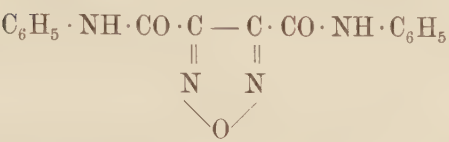
a) Molekulare Mengen Anilin und Glyoximperoxyddicarbonsäureäthylester wurden zusammen auf 130° erhitzt. Die Mischung färbte sich dunkel und erstarrte beim Abkühlen zu einem Brei brauner Nadeln, die auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht ganz farblos wurden und bei 233° schmolzen. Diphenylharnstoff schmilzt bei 239°. Die Analyse ergab die Identität.

0,1961 g Substanz: 23,9 ccm N (16°, 715 mm)
0,2764 g „ 0,7441 g CO_2, 0,1419 g H_2O
$C_{13}H_{12}ON_2$ Ber.: C 73,51, H 5,70, N 13,23
(212,2) Gef.: C 73,42, H 5,70, N 13,38.

b) Glyoximperoxyddicarbonsäurediamid wurde mit dem Dreifachen der berechneten Menge Anilin versetzt und erhitzt. Bei 120° beginnt lebhafte Ammoniakentwicklung neben etwas Isonitril. Beim Erkalten wird ein Brei brauner Nadeln erhalten, die sich wieder als Diphenylharnstoff erwiesen. Schmelzpunkt 234°.

Ein Versuch, durch Stehenlassen äquivalenter Mengen Anilin und Glyoximperoxyddicarbonsäureester in der Kälte zu dem gesuchten Anilid zu gelangen, hatte keinen Erfolg. Die Mischung wird bald dickflüssig, ohne daß sich auch nach langem Stehenlassen ein krystallisierter Körper isolieren ließ.

Furazandicarbonsäureanilid.



4 g Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid werden in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 10 g (4 Mol.) Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff versetzt. Die Mischung wird 12 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sie sich allmählich orangegelb färbt. Dabei krystallisieren etwa 0,4 g Chlorammon aus. Man gießt die filtrierte Lösung in 200 ccm Wasser, filtriert den feinpulverigen, hellgelben Niederschlag nach dem Absitzen ab und wäscht bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser nach. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 2,2 g entsprechend 58% der Theorie.

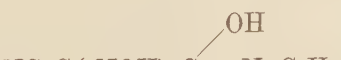
Zur Reinigung wurde der Körper zweimal aus heißem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert. Er zeigt ausgesprochene Dimorphie. Man erhält ihn meist zunächst in langen farblosen Nadeln, die aber rasch in kleine schwere Würfel übergehen, wobei der äußere Nadelhabitus häufig erhalten bleibt. Der Schmelzpunkt der Nadeln wie der Würfel liegt bei 199°.

Der Körper zeigt neutrale Reaktion, ist in Säuren und Alkalien unlöslich und löst sich leicht in Äther.

0,1917 g Substanz: 0,4407 g CO_2, 0,0703 g H_2O;
0,1719 g „ 28,4 ccm N (17°, 723 mm)
$C_{16}H_{12}O_3N_4$ Ber.: C 62,30, H 3,92, N 18,22
(308,2) Gef.: C 62,20, H 4,10, N 18,50.

Die Mutterlauge des Rohproduktes wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand erwies sich als Anilinchlorhydrat.

Cyanoximidoacetanilid.



3 g (1 Mol.) Furazandicarbonsäureanilid werden mit einer Lösung von 1,2 g (2 Mol.) Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methylalkohol versetzt und zwei Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Die Substanz geht rasch bis auf eine minimale Trübung in Lösung. Nach beendeter Reaktion wird der Holzgeist abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt Anilin, das durch die Chlorkalk- und Bichromatreaktion nachgewiesen wurde.

Die vom Anilin befreite bräunliche Masse wird in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich Cyanoximidoacetanilid in schwach gelblich gefärbten Flocken ausscheidet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1,6 g entsprechend 89% der Theorie.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man den Körper in rein gelben Prismen, die unter Gasentwicklung bei 220° schmelzen nach vorherigem Sintern bei 218°. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bildet er ein Gemisch gelber und farbloser Krystalle, während aus Äther-Gasolin ausschließlich die gelbe Form erhalten wird. In Alkalien löst er sich leicht mit gelber Farbe auf und fällt beim Ansäuern nahezu farblos aus. Die farblose Form löst sich wieder mit gelber Farbe in Alkalien und bildet, aus Wasser umkrystallisiert, die gelben Prismen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwach orange gefärbt.

Arbeitet man statt mit alkoholischem Kali mit verdünnter Natronlauge, so verläuft die Reaktion im gleichen Sinne. Doch ist hier die Ausbeute an Cyanoximidoacetanilid erheblich schlechter.

0,1687 g Substanz: 0,3535 g CO_2, 0,0616 g H_2O;
0,1522 g „ 30,8 ccm N (17°, 708 mm)
$C_9H_7O_2N_3$ Ber.: C 57,09, H 3,73, N 22,25
(189,1) Gef.: C 57,15, H 4,08, N 22,19.

Synthese des Cyanoximidoacetanilids.

0,7 g Oxanilhydroxamsäurechlorid werden in 30 ccm absolutem Äther gelöst, mit 2 g völlig trocknem, frisch dar-

gestelltem Silbercyanid versetzt und im Einschmelzrohr 16 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach beendeter Reaktion haben sich an den Rohrwänden spärliche gelbe Krystalle abgesetzt; das Cyansilber backt zu einem harten Kuchen zusammen. Man gießt vom Silberrückstand ab, zieht diesen wiederholt mit Äther aus und dampft die vereinigten Ätherlösungen ein. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das rasch erstarrt. Der fein gepulverte Rückstand wird in der Kälte mit verdünnter Natronlauge behandelt, und die filtrierte alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei das Reaktionsprodukt in gelblichen Flocken ausfällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bildet der Körper wie das oben beschriebene Spaltungsprodukt gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 219°. Die Mischprobe schmolz bei 219°.

Umlagerung des 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-2,3-endoxy-tetrahydroglyoxalin-2-carbonsäureanilids in Glyoximperoxyddicarbonsäureanilid.

I. Mit verdünnter Natronlauge.

Bei der alkalischen Aufspaltung des Endoxyglyoxalins bleiben in Natronlauge unlösliche Flocken zurück. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man den Körper in farblosen Nädelchen, die den richtigen Schmelzpunkt (187°), auch bei der Mischprobe, zeigen. Die Ausbeuten sind sehr wechselnd. Im Maximum wurden aus 10 g 0,6 g Rohprodukt, entsprechend 6% der Theorie, erhalten.

II. Mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung.

1,6 g des Körpers werden in 30 ccm trocknem Pyridin gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 1,4 g (2 Mol.) Benzoylchlorid versetzt. Die Mischung färbt sich dunkelrot. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen und gießt in Eiswasser. Das in braunen Flocken ausfallende Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Man spritzt mit Wasser aus und krystallisiert noch zweimal aus verdünntem Alkohol

um; schließlich wird der Körper in derben Prismen vom richtigen Schmelzpunkt erhalten. Ausbeute an reinem Produkt 0,4 g entsprechend 25% der Theorie.

III. Mit ätherischer Salzsäure.

2 g Endoxy-glyoxalin werden mit 100 ccm Äther, der etwa zur Hälfte mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, 6 Stunden lang an der Maschine geschüttelt und noch zwei Tage stehen lassen. Der Äther färbt sich braun. Das Ausgangsprodukt verschwindet völlig, während farblose krystallinische Massen sich bilden. Man saugt ab, wäscht mit Äther aus und krystallisiert den Körper mehrmals aus Alkokol um. Man erhält so farblose Nadeln, die bei 186° schmelzen. Die Mischprobe schmilzt scharf bei 187°. Erhalten werden 1,7 g (85% der Theorie).

Die ätherische Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch eine geringe Menge desselben Körpers. Eine verdünnte Chlorwasserstoff-Eisessiglösung bewirkt die gleiche Reaktion.

0,2394 g Substanz: 38,5 ccm N (18°, 709 mm)
0,2017 g „ 0,4400 g CO_2, 0,0696 g H_2O
$C_{16}H_{12}O_4N_4$ Ber.: C 59,22, H 3,73, N 17,32
(324,2) Gef.: C 59,49, H 3,86, N 17,59.

Aufspaltung des 1-Phenyl-4-oximido-5-oxo-2,3-endoxy-tetrahydroglyoxalin-2-carbonsäureanilids durch konzentrierte ätherische Salzsäure.

6 g feingepulvertes Endoxy-glyoxalin werden in 300 ccm Äther suspendiert. Die Mischung wird hierauf bei zirka 5° völlig mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach Zugabe von Glasperlen 8 Stunden lang in einer gut schließenden Standflasche geschüttelt. Man läßt noch über Nacht an einem kühlen Ort stehen. Das ursprüngliche Produkt hat sich in voluminöse farblose Massen verwandelt, die in der Hauptsache aus Oxanilhydroxamsäureamid und Phenyloxamid bestehen.

a) Oxanilhydroxamsäureamid.

Eine Trennung beider Körper durch Krystallisation läßt sich nicht durchführen; das Oxanilhydroxamsäureamid wurde

daher in Form seines Kupfersalzes isoliert. Das fein gepulverte Gemisch wird wiederholt mit warmem Wasser ausgezogen, bis das Filtrat keine Eisenchloridreaktion mehr zeigt. Die vereinigten abgekühlten Auszüge werden mit Kupferacetatlösung versetzt, wobei das dunkelgrüne Kupfersalz ausfällt. Es läßt sich mit 20%iger Salzsäure zersetzen. Zur Analyse krystallisiert man das freie Oxanilhydroxamsäureamid mehrmals aus Benzol um. Man erhält es so in farblosen Nadeln von konstantem Schmelzpunkt 134°, während das synthetische Produkt in Blättchen krystallisiert und bei 142—143° schmilzt. Die Mischprobe schmolz bei 136°.

Da beide Substanzen sich gegen Eisenchlorid und Kupferacetat völlig gleich verhalten und auch die Mischprobe keine Depression zeigt, so ist anzunehmen, daß die Abweichung in Schmelzpunkt und Krystallform durch eine hartnäckig anhaftende isomorphe Beimengung verursacht wird.

Der sichere Beweis der Identität ließ sich führen durch Verwandlung beider Körper in die nämliche Phenylcyanatverbindung vom Schmelzpunkt 175°, die oben beschrieben ist.

0,1414 g Substanz: 0,2767 g CO_2, 0,0674 g H_2O
$C_8H_9O_2N_3$ Ber.: C 53,59, H 5,06
(179,1) Gef.: C 53,37, H 5,33.

b) Anilin.

Die mit Natronlauge im Überschuß versetzte Mutterlauge des Kupfersalzes wird ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt Anilin zurück, das durch die üblichen Reaktionen identifiziert wurde.

c) Phenyloxamid.

Der beim Ausziehen mit warmem Wasser zurückbleibende Teil des Reaktionsproduktes wird in viel kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten erhält man farblose, haarartige Massen, die bei 224° schmelzen. Der Körper zeigt alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften, von welchen das außerordentlich große Sublimationsvermögen hervorgehoben sei. Zur Kontrolle

wurde aus Oxanilsäurechlorid und Ammoniak ein Vergleichspräparat dargestellt.

0,1245 g Substanz: 18,7 ccm N (16°, 723 mm)
$C_8H_8O_2N_2$. Ber.: N 17,10
(164,1) Gef.: N 16,98.

d) Oxalsäure.

Die von dem Gemisch von Oxanilhydroxamsäureamid und Phenyloxamid abfiltrierte Ätherlösung wird im Vakuum eingedampft. Es hinterbleibt eine klebrige gelbe Masse. Ein Teil derselben wurde in Wasser gelöst; auf Zusatz von Chlorcalciumlösung entsteht eine reichliche Fällung von oxalsaurem Kalk.

e) Ammoniak.

Die zweite Hälfte des Rückstandes entwickelt beim Versetzen mit Natronlauge Ammoniak, das mit Curcuma nachgewiesen wurde. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wurde eine in Wasser unlösliche Säure in sehr kleiner Menge erhalten, die aus Alkohol in schönen Blättchen krystallisiert. Sie wurde aus Mangel an Material nicht weiter untersucht.

Nachtrag bei der Korrektur.

Wie neuerdings beobachtet wurde, läßt sich das Kaliumsalz des auf S. 7 erwähnten 4-Oximido-5-triazolons ebenfalls in einer grünen Modifikation erhalten, die jedoch sehr labil ist und sich rasch rot färbt.

Lebenslauf.

Ich, Oskar Franz Valentin Max Dienstbach, bin geboren am 18. September 1883 zu Usingen als Sohn des Fabrikbesitzers Karl Dienstbach. Ich besuchte die Volksschule von 1889 bis 1893, die Realschule in Usingen von 1893 bis 1897, das Kaiser Friedrich-Gymnasium in Frankfurt a. M. von Ostern bis Herbst 1897. Von 1898 bis 1903 war ich Schüler des Kaiserin Friedrich-Gymnasiums in Homburg v. d. Höhe. Seit Ostern 1903 bin ich an der K. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München immatrikuliert. Im Sommer 1905 bestand ich das Verbandsexamen. Seit Ostern 1907 bin ich Unterrichtsassistent der organischen Abteilung des chemischen Laboratoriums der Akademie der Wissenschaften.